

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN  
ALEACIONES DE Al-XMg-XZn COMO ÁNODOS DE SACRIFICIO”**

**POR**

**ANDREA CAROLINA SALAS BARRIOS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**ENERO, 2018**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN  
ALEACIONES DE Al-XMg-XZn COMO ÁNODOS DE SACRIFICIO”**

**POR**

**ANDREA CAROLINA SALAS BARRIOS**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

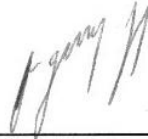
**San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México**

**Enero 2018**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO EN ALEACIONES DE Al-XMg-XZn COMO ÁNODOS DE SACRIFICIO", realizada por la Ing. Andrea Carolina Salas Barrios matrícula 1836868, sea aceptada para su defensa como opción al grado de "Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales."

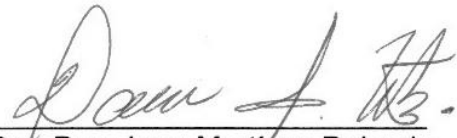
El Comité de Tesis



\_\_\_\_\_  
Dr. Arturo Juárez Hernández  
Director

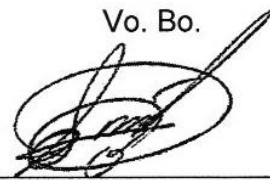


\_\_\_\_\_  
Dr. Juan Genescá Llongueras  
Revisor



\_\_\_\_\_  
Dra. Dora Irma Martínez Delgado  
Revisora

Vo. Bo.



\_\_\_\_\_  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 2018

# DEDICATORIA

A nuestro señor Jesucristo y San Judas Tadeo, por apoyarme, guiarme y abrirme los caminos del éxito.

A mis padres, por el apoyo ilimitado en todo momento durante mi carrera profesional y vida personal, lo que me motiva a regalarles este presente.

A mis hermanos, hermanas, sobrinos(as), primos, para que sigan este digno ejemplo de estudio y nunca se detengan en sus metas “Si quieres, puedes”.

A mis tíos (tías) que siempre me apoyaron a lo largo de mi carrera con un granito de arena que todos pusieron para mi crecimiento personal y profesional.

A mis abuelos, aunque no estén presente físicamente sé que siempre me están mirando y cuidando Los Quiero muchísimos.

A México por darme la oportunidad de brindarme tan grandiosa oportunidad de superación.

# **AGRADECIMIENTOS**

Expreso mi agradecimiento a cada uno quién me tendió la mano el cual me ayudo a ser posible este nuevo logro. Primeramente, a Dios quien día a día nos regala sus bendiciones, su amor y salud.

A mi familia, mi madre Aura Barrios y mi padre Jorge Salas quienes me inculcaron el amor al estudio y siempre han estado para aconsejarme y apoyarme.

A la UANL por darme la oportunidad de estudiar la maestría.

A CONACYT por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado y apoyarme económicamente durante mi formación.

A los profesores que me asesoraron en la presente tesis, y tuvieron la disposición de apoyarme con sus enseñanzas y consejos Dr. Arturo Juárez y Dr. Juan Genesca, sin su interés y sus importantes aportes esta investigación no hubiera sido posible.

# ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL .....	V
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABLAS.....	XI
RESUMEN .....	XII
ABSTRACT.....	XIII
CAPÍTULO I .....	1
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	2
1.1.1. OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	3
1.2. HIPOTESIS.....	3
1.3. JUSTIFICACION .....	3
CAPITULO II .....	6
ESTADO DEL ARTE .....	6
2.1 Comportamiento de las aleaciones de al-xmg-xzn como ánodos de sacrificio. ....	6
2.2 Ánodos de sacrificio .....	10
2.2.1. Ánodos de magnesio.....	11
2.2.2. Ánodos de ZINC.....	11
2.2.3. Ánodos de aLUMINIO.....	12
2.3 Diagrama ternario AlMgZn.....	13
2.4 Corrosión.....	15
2.5 Ecuación de nernst.....	16
2.6 Proceso de Corrosión.....	20
2.7 Celda electroquímica .....	22
2.7.1.Celda galvánica .....	23
2.7.2. Celda electrolítica .....	25
2.8 Diagrama de Pourbaix.....	25
2.9 Método de medición para el cálculo de la eficiencia electroquímica .....	28
2.10 Cinética del proceso de corrosión.....	29
2.11 Pasividad .....	33
CAPITULO III .....	36
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	36

3.1 INTRODUCCIÓN.....	36
3.2 Etapa I: Evaluación y simulación termodinámica de la aleación Al-XMg-XZn .....	37
3.3 Etapa II: fabricación de los ánodos .....	39
3.3.1. Proceso de fundición. ....	39
3.3.2. Analisis químicos.....	41
3.4 Etapa III: controlar procesos de tratamiento térmicos.....	41
3.5 Etapa IV: caracterización microestructural.....	43
3.5.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	44
3.5.2 Mapping por WDS (microanálisis de rayos x dispersivos en longitud de onda) .....	45
3.5.3 Caracterización mediante la técnica de difracción de rayos-x .....	46
3.6 Etapa V: evaluación del comportamiento de los anodos de sacrificio .....	47
3.6.1 Preparación de los especímenes.....	48
3.6.2 Selección de equipos.....	50
3.6.3 Soluciones o electrolitos .....	51
3.6.4 Construcción de la celda electroquímica .....	52
3.6.5 Mediciones en la prueba electroquímica .....	54
3.6.6 Caracterización de productos de corrosión .....	56
CAPITULO IV .....	59
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	59
4.1 INTRODUCCION.....	59
4.2 Etapa I: Evolución y simulación termodinámica de la aleación al-xmg-xzn.....	60
4.3 Etapa II: Fabricación de los ánodos.....	62
4.3.1 Proceso de fundición. ....	62
4.3.2 Análisis químicos.....	63
4.4 Etapa III: controlar procesos de tratamiento térmicos.....	63
4.5 Etapa IV: caracterización microestructural.....	64
4.5.1 Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	64
4.5.2 Mapping por wds (microanálisis de rayos x dispersivos en longitud de onda) .....	73
4.5.3 Caracterización mediante la técnica de difracción de rayos-x .....	75
4.6 Etapa V: evaluación del comportamiento de los ánodos de sacrificio .....	79
4.6.1 Pruebas electroquímicas.....	79
4.6.2 Caracterización de productos de corrosión .....	88
CAPITULO V .....	102

CONCLUSIONES.....	102
COMETARIO FINAL Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.....	105
REFERENCIAS.....	107
APENDICE I .....	111
APENDICE II .....	113
APENDICE III .....	114
APENDICE IV.....	115



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Triangulo de Gibbs <sup>14</sup> .....	14
Figura 2. Celda electroquímica Daniell. <sup>20</sup> .....	23
Figura 3. Diagrama de Pourbaix para el hierro en términos de corrosión, pasividad e inmunidad <sup>20</sup> .....	26
Figura 4. Diagrama de Pourbaix para del hierro <sup>20</sup> .....	27
Figura 5. Recta Tafel <sup>3</sup> .....	31
Figura 6. Diagrama de Evans <sup>3</sup> .....	33
Figura 7. Diagrama general del proceso de experimentación .....	37
Figura 8. Diagrama ternario. Al-Mg-Zn (porcentaje en % at). isoterma a 335°C <sup>15</sup> .....	38
Figura 9. Horno de crisol .....	40
Figura 10. Dimensiones del molde permanente de acero H-13 (dimensiones en milímetros)... ..	41
Figura 11. Mufla Marca: Felisa. Tratamiento térmico .....	42
Figura 12. Pulidora Struers LaboPOL-1. ....	43
Figura 13. Muestras. Corte transversal.....	44
Figura 14. Microscopio electrónico de barrido (MEB). Marca JEOL JSM-6510LV.....	45
Figura 15. Difractómetro DE RAYOS X. Marca PANalytical modelo Empréan.....	47
Figura 16. Diagrama de pruebas electroquímicas .....	48
Figura 17. Dimensiones ánodo de sacrificio .....	49
Figura 18. Especímenes maquinados. Ánodos de sacrificio .....	49
Figura 19. Montaje del alambre de cobre .....	50
Figura 20. Montaje del coulombímetro. ....	51
Figura 21. Celda electroquímica utilizada para la evaluación de eficiencia práctica recomendada DNV-RP-B-401-2010 para ánodos galvánico de Aluminio. ....	53
Figura 22. Celda electroquímica utilizada para la evaluación de eficiencia práctica recomendada DNV-RP-B-401-2010 para ánodos galvánico de Aluminio. ....	53
Figura 23. cátodos de cobre coulombímetro.....	55
Figura 24. Solución para limpieza de los ánodos de sacrificio .....	55
Figura 25. Balanza analítica. Peso ánodo de sacrificio.....	56
Figura 26. Muestras aleación I. Difracción de rayos x .....	57
Figura 27. Muestras aleación II. Difracción de rayos x .....	58
Figura 28. Diagrama termodinámico Al-Mg-Zn <sup>15</sup> .....	61
Figura 29. Diagrama termodinámico. Thermo-Calc Software. ....	61

Figura 30. Microestructuras aleación I (a) Fundida (b) 20 h (c) 24 h .....	67
Figura 31. Microestructuras aleación I (a) Fundida (b) 20 h (c) 24 h .....	68
Figura 32. Análisis EDAX. Aleación I Condición colada. (Zona General) .....	69
Figura 33. Análisis EDAX. Aleación I Condición colada. (Zona puntual Eutéctico).....	70
Figura 34. Análisis EDAX. Aleación II Condición colada .....	70
Figura 35. Análisis EDAX. Aleación I Condición 24 h .....	71
Figura 36. Análisis EDAX. Aleación II Condición colada. (Zona General) .....	71
Figura 37. Análisis EDAX. Aleación II Condición colada. (Zona puntual Eutéctico).....	72
Figura 38. Análisis EDAX. Aleación II Condición 20 h .....	72
Figura 39. Análisis EDAX. Aleación II Condición 24 h .....	73
Figura 40. Mapping. Aleación I condición colada .....	73
Figura 41. Mapping. Aleación I condición 20 h .....	74
Figura 42. Mapping. Aleación I condición 24 h .....	74
Figura 43. Mapping. Aleación II condición colada .....	74
Figura 44. Mapping. Aleación I condición 20 h .....	75
Figura 45. Mapping. Aleación I condición 24 h .....	75
Figura 46. DRX. Aleación I. Condición Colada .....	76
Figura 47. DRX. Aleación I. Condición 20 h .....	77
Figura 48. DRX. Aleación I. Condición 24 h .....	77
Figura 49. DRX. Aleación II. Condición colada.....	78
Figura 50. DRX. Aleación II. Condición 20 h .....	78
Figura 51. DRX. Aleación II. Condición 24 h .....	79
Figura 52. Medición de potencial ánodo. Aleación I.....	81
Figura 53. Medición de potencial cátodo. Aleación I.....	82
Figura 55. Medición de potencial cátodo. Aleación II.....	84
Figura 56. Eficiencia farádica electroquímica. Aleación I. Medida (Ah/kg) .....	85
Figura 57. Eficiencia farádica electroquímica. Aleación II. Medida (ah/kg).....	86
Figura 58. Ánodos después de la prueba electroquímica Aleación I (a) fundida (b) 20 h (c) 24h	89
Figura 59. Ánodos después de la prueba electroquímica Aleación II (d) fundida (e) 20 h (f) 24h. .....	90
Figura 60. Morfología de corrosión aleación I. (a) colada (b) 20 h (c) 24h .....	91
Figura 61. Morfología de corrosión Aleación II. (a) colada (b) 20 h (c) 24h.....	92
Figura 62. EDAX. Aleación I. (a) colada (b) 20 h (c) 24h .....	95

Figura 63 EDAX. Aleación II. (a) colada (b) 20 h (c) 24h .....	97
Figura 64. Mapping por WDS para la aleación I (a) colada (b) 20 h (c) 24 h.....	98
Figura 65. Mapping por WDS para la aleación I (a) colada (b) 20 h (c) 24 h.....	99
Figura 66. DRX Aleación I. Productos de corrosión.....	100
Figura 67. DRX Aleación II. Productos de corrosión.....	101

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla. 1. Elementos agregados en varias clases de ánodos de aluminio .....	12
Tabla. 2. Potencial de solución de los ánodos de aluminio .....	13
Tabla. 3 estructura cristalina y descripción de fase .....	15
Tabla 4. Serie electroquímica de los metales .....	19
Tabla 5. Propuestas de la aleación Al-XMg-XZn.....	39
Tabla 6. Parámetros del tratamiento térmico .....	42
Tabla 5. Propuestas de las aleaciones.....	60
Tabla 7. Análisis químico aleación I. Espectrometría de emisión por chispa. ....	63
Tabla 8. Análisis químico aleación II. Espectrometría de emisión por chispa. ....	63
Tabla 8. Medición de espaciamientos interdendríticos.....	68
Tabla 10. Eficiencia electroquímica de las aleaciones en estudio. ....	87

# RESUMEN

El aluminio se caracteriza principalmente por tener una baja resistencia mecánica y por ende una gran ductilidad y maleabilidad. Además de ser considerado el material idóneo para ser utilizado como ánodo de sacrificio por sus excelentes propiedades electroquímicas. Sin embargo, este presenta un inconveniente relevante, el cual es la formación de una película de óxido de aluminio haciéndolo resistente a la corrosión. Existen aleaciones de aluminio con elementos como el In/Hg que presentan buenas eficiencia electroquímicas, aunque resultan nocivos y perjudiciales al medio ambiente, por esta razón en esta investigación se plantea realizar aleaciones libres de estos elementos y sustituirlos por XMg-XZn, variando sus porcentajes mediante el apoyo de diagramas termodinámicos y con especial atención en la morfología de la microestructura y la distribución de intermetálicos en la matriz  $\alpha$ -Al y del eutéctico ( $\alpha+\tau$ ), lo que promueve una buena activación en los ánodos y con esto un aumento en su eficiencia electroquímica y además la precipitación de otros después de tratamientos térmicos, considerados los posibles responsables del rompimiento de la capa pasiva, que sirva de protección catódica de estructuras expuestas a medios salinos contra la corrosión. Los análisis de MEB, EDAX y Difracción de Rayos X, fueron utilizados para caracterizar la morfología de la aleación y ver la influencia de los intermetálicos y poder relacionarlas con el comportamiento electroquímico, donde se encontró que la aleación que tuvo un mejor comportamiento fue la del mayor porcentaje de magnesio.

## ABSTRACT

Aluminum is characterized mainly by having weak mechanical proprieties but a great ductility and malleability. Also, aluminum is considered an ideal material to be used as sacrificial anode. This is based on its excellent electrochemical properties. However, it presents some problems related to the formation of an aluminum oxide film and as a result makes it resistant to corrosion. Additionally, there are aluminum alloys with elements such as In / Hg that cause environmental damage, but these alloys have good electrochemical efficiency. For this reason, it is considered to make aluminum alloys free of these elements, or replace them with different percentage of xMg-xZn in order to obtain different relation of intermetallic in the matrix  $\alpha$ -Al and also the precipitation of others after heat treatments with the aid of thermodynamic diagrams, also special attention between the morphology and the distribution of intermetallic in the  $\alpha$ -Al matrix such as the eutectic ( $\alpha+\tau$ ), which promotes a good activation in the sacrificial anodes would be increasing the electrochemical efficiency in its and also the precipitation of others after heat treatments considered the possible responsible for the breaking of the passive layer, which serves as cathodic protection of structures exposed to saline environmental against corrosion. SEM, EDAX and X-Ray Diffraction analyzes were used to characterize the morphology of the alloy to see the influence of the intermetallic to be able to relate them to the electrochemical behavior, it was found that the alloy which presents the best behavior was that with higher Mg.

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

Los ánodos de sacrificios de aluminio son ampliamente utilizados en la industria por sus excelentes propiedades tales como, su bajo peso específico, bajo potencial de electrodo y alta capacidad de corriente, sin embargo, se ven afectados por la presencia de la película de óxido pasiva formada sobre la superficie del mismo. Lo que genera problemas para ser empleados como protección catódica contra la corrosión específicamente en estructuras metálicas en ambientes marinos.

En el mismo orden de ideas, tenemos que el aluminio puro alcanza un potencial de solución relativamente noble en un medio salino como resultado de su película protectora de óxido. Este óxido es la principal causa de la rápida polarización cuando se coloca bajo una carga de corrosión en un circuito de protección catódica.

Aunque, el éxito de los ánodos de aluminio es debido a la aleación con otros elementos, cuyo papel principal es impedir la formación de la película de óxido, permitiendo de esta manera una buena actividad galvánica, y por ende el aumento de la eficiencia electroquímica.

La protección catódica se lleva a cabo normalmente con tres metales característicos: Zinc (Zn), Magnesio (Mg) y Aluminio (Al) y sus aleaciones. Durante los últimos años se han realizados estudios debido al gran interés que se ha visto con el desarrollo de aleaciones Al-Mg-Zn-Cu correspondiente a la serie 7XXX de las aleaciones de aluminio debido a las buenas propiedades mecánicas que estos presentan, aunque esta aleación genera la formación de intermetálicos como  $\text{Al}_2\text{Cu}$  que es altamente perjudicial para los ánodos generando la corrosión por picadura y por ende bajas eficiencias electroquímicas.

Recientemente, se han estudiado las aleaciones de Aluminio, Magnesio y Zinc para la protección catódica ya que son fácilmente adaptables en ambientes salinos, además se han agregado elementos tales como el Indio (In) y Mercurio (Hg) resultando tener buenas eficiencias electroquímicas, sin embargo, estos resultan ser nocivos y perjudiciales al medio ambiente, por esta razón se plantea realizar aleaciones libres de estos elementos.

En esta investigación se busca aleaciones libre de agentes contaminantes a la aleación tales como el hierro (Fe) y cobre (Cu) que puedan ser los probables responsables de bajas eficiencias electroquímicas, por lo que se utilizara Mg y Zn de pureza de 99.99%, variando los porcentajes de los elementos aleantes respectivamente mediante el apoyo de diagramas termodinámicos y con especial atención en la morfología y la distribución de intermetálicos que son formados en la matriz  $\alpha\text{-Al}$ , lo que promueve una buena activación en los ánodos y con esto un aumento en su eficiencia, y además la precipitación de otros después de tratamientos térmicos ya que son los probables responsable del rompimiento de la capa pasiva.

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Desarrollo y estudio electroquímico de ánodos de sacrificio Al-XMg-XZn mediante técnica de caracterización microestructural y técnicas electroquímicas.



### **1.1.1. OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Evaluar y simular termodinámicamente la aleación.
- Fabricar diferentes especímenes de la aleación Al-XMg-XZn.
- Caracterizar la microestructura y controlar procesos de tratamientos térmicos.
- Analizar el comportamiento electroquímico de la aleación Al-XMg-XZn como ánodos de sacrificios, en relación con la influencia de la morfología microestructural.

### **1.2. HIPOTESIS**

Las aleaciones de Al-XMg-XZn, son consideradas aleaciones adecuadas para la fabricación de ánodos de sacrificio, en este trabajo se variará el porcentaje de Magnesio (Mg) con la finalidad de determinar su influencia en relación con la formación de intermetálicos y la precipitación de otros luego de diferentes tratamientos térmicos ya que son considerados los probables responsables de obtener un aumento en la eficiencia electroquímica con el rompimiento de la capa pasiva. Se espera que los ánodos resultantes cumplan o sea cercana a las propiedades electroquímicas de los ánodos comerciales (Al-Hg-Zn, Al-Sn-Zn, Al-In-Zn), además sea fácil de producir y libres de In y / o Hg.

### **1.3. JUSTIFICACION**

En la actualidad los ánodos de sacrificio comerciales usados como protección catódica para estructuras metálicas expuesta en medios marinos se encuentran aleados con elementos como Indio y Mercurio por sus importantes características electroquímica, aunque presentan la gran desventaja de ser tóxicos y perjudiciales debido a su efecto contaminante.

En los últimos años el In y Bi han sido ampliamente usados por las últimas tecnologías como la de información y para el avance de materiales. Miyazaki et al. estudiaron la concentración de In en el río de Yodogawa en la ciudad de Osaka la cual cuenta con 2,670,000 habitantes aproximadamente, encontrando concentración de 3.8% de In, considerando altos porcentajes en comparación con estudios anteriores, además de relacionar el efecto de la contaminación de estos elementos en el mundo. Concluyendo que las concentraciones de In y Bi deben ser monitoreadas constantemente, ya que se estima que estas cantidades en el ambiente marino aumentarán en el futuro.

Igualmente, el mercurio es un elemento contaminante al ambiente que puede causar toxicidad sistemática en humanos, incluidos trastornos neurológicos, cardiovasculares, deficiencias inmunológicas y reproductivos. Los seres humanos están expuestos al Hg principalmente a través del consumo de pescado contaminado. Existen recientes estudios realizados por Petroczi, et al. en su trabajo midieron la exposición de Hg en peces costeros del sur de Nueva Inglaterra y los miembros de la familia que consumieron los pescados usados para su investigación. Muchos pescadores y sus familias experimentaron altas tasas de Hg en su organismo, específicamente 51.5% de los participantes excedían la dosis de referencia de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA por sus siglas en inglés) de EE.UU, incluido el 50% de las mujeres en edad fértil. Este estudio subraya la necesidad de una investigación geográfica específica que tenga en cuenta las variaciones espaciales a pequeña escala en el Hg de pescado y los hábitos alimenticios de las poblaciones humanas en riesgo.

Con el fin de cumplir el objetivo de esta investigación, planteamos fabricar aleaciones libres de estos elementos (Hg/In) debido a la problemática existente al medio ambiente, sustituyéndolos por Magnesio y Zinc, que cuenten con excelentes propiedades electroquímicas de modo que sirvan de protección catódica para estructuras metálicas expuestas en medios marinos, contribuyendo a la actualización constante de nuevas herramientas que ayuden a la sociedad

para ponerlas al servicio del hombre sin afectar su salud además de no causar daños al medio ambiente.

## CAPITULO II

### ESTADO DEL ARTE

#### 2.1 COMPORTAMIENTO DE LAS ALEACIONES DE AL-XMG-XZN COMO ÁNODOS DE SACRIFICIO.

La corrosión acuosa es un fenómeno de naturaleza electroquímica y su característica principal es que debe ocurrir en presencia de un electrolítico, como por ejemplo agua de mar. Las estructuras de acero expuestas en medios salinos generan un circuito electroquímico o pila de corrosión, que trae como consecuencia el deterioro en sus propiedades tanto físicas como químicas y por ende la pérdida de material en diferentes zonas.

Los problemas de corrosión en estructuras metálicas, ha sido un problema que se ha estudiado principalmente en la industria del petróleo. Con la finalidad de controlar el avance de corrosión, se utilizan diferentes métodos y el más utilizado para ello es mediante la protección catódica mediante ánodos de sacrificios.

El primer uso práctico de la protección catódica fue mediante el uso de ánodos de zinc galvánico para conservar el cobre en agua de mar, evolucionado hasta hace varias décadas, se emplearon ampliamente en el servicio marítimo. Aunque

el zinc mantiene un potencial de circuito cerrado con un acero de -1,04 V, tiene una eficiencia tan alta como 99%, exhibe una morfología de corrosión relativamente uniforme y es autolimpiante, sin embargo, proporciona una capacidad teórica relativamente baja de 795 Ah / kg con una eficiencia del 100%. Por lo tanto, el aluminio se ha convertido en un material ventajoso y sustituto para ánodos galvánicos debido a su capacidad teórica relativamente alta de aproximadamente 2.980 Ah / kg, baja densidad y costo <sup>1</sup>.

De acuerdo con lo citado por Barbucci et al 1997 <sup>2</sup>, uno de los primeros investigadores en estudiar el efecto de estas aleaciones, nos indica que los ánodos de sacrificios de aleaciones de aluminio son ampliamente usados como protección catódica (CP), debido a sus propiedades tales como su bajo peso específico, bajo potencial de electrodo y alta capacidad de corriente, sin embargo, a menudo se ve obstaculizado por la presencia de la película de óxido pasiva. Lo que provoca dificultades en su uso como ánodos de sacrificio <sup>2</sup>.

Desde hace muchos años, se han implementado aleaciones de Al-Hg-Zn, Al-Sn-Zn y Al-In-Zn, las cuales se caracterizan por tener un elevado rendimiento. La aleación

Al-Hg-Zn ha sido estudiada sistemáticamente; tenido en cuenta el efecto de la variación en su composición, densidad de corriente y pureza del Al empleado llegando a alcanzar rendimiento del 95%. Esta aleación y la de Al-In-Zn son de las más utilizadas en la actualidad<sup>3</sup>.

A pesar de que se ha demostrado que la adición de Hg, galio (Ga), estaño (Sn) e In en las aleaciones de aluminio mejora la activación del aluminio en medio de cloruros neutros, estos afectan con mayor sensibilidad a la protección del medio ambiente, por lo que se ha intentado sustituirlo por elementos tales como el Magnesio (Mg), Zinc (Zn), Litio (Li) entre otros, las cuales han sido estudiados por varios investigadores.

El uso de Hg en particular, que puede ser peligroso durante la fabricación de los ánodos, junto con In, contamina la vida marina, dando así lugar a preocupación

ambiental. En un ánodo de 500 kg de Al, 50-100 g corresponden a In y 175-200 g corresponden a Hg.

Desde el punto de vista microestructural, es necesario realizar una revisión bibliográfica de trabajos previos, las aleaciones de Al-5.5 Zn-2.5 Mg (wt%) desarrolladas por Hacer, et al. <sup>4</sup> fueron estudiadas mediante el comportamiento de colada y tratamiento térmico para determinar el comportamiento de la microestructura y las propiedades mecánicas de la aleación, durante su investigación obtuvieron la presencia de fase  $\alpha + \eta$  o una fase  $\eta$  rica en la región límite de grano debido a la reacción monotéctica ( $L1 = \alpha + L2$ ). En particular observaron que en el área limítrofe del grano está compuesta en su mayoría por una estructura lamelar de fase  $\alpha + \eta$ .

Los estudios realizados por Orozco et. al <sup>5</sup>, nos indican que en las aleaciones de Al-Mg-Zn utilizadas como ánodos de sacrificio en condiciones de colada, fijando la cantidad de Zn y variando el porcentaje de Mg en sus pruebas, presentando buenos resultados en las propiedades electroquímicas al aumentar el contenido de Mg estableciendo como límite 8.5 at. %, ayudando en el aumento de la alta capacidad de corriente y mejoras en su eficiencia electroquímica.

Asimismo, presento una microestructura que constaba de dendritas y el eutéctico ( $\alpha + \tau$ ) en las regiones interdendríticas. Desde el punto de vista del proceso de solidificación se espera que la primera fase de crecimiento sea la  $\alpha$ -Al y a medida que el proceso de solidificación avance el líquido que rodea la interfase de avance de solido-liquido sea enriquecido con soluto de (Zn y Mg) alcanzando transformaciones de fases, debido a las temperaturas de fundición de cada uno de los elementos.

De acuerdo, con Suarez et al <sup>6</sup>, observaron que existe un incremento en la eficiencia electroquímica, con el aumento del Mg, al igual que Orozco et al, estableciendo un rango en el que este fenómeno ocurre desde 3% hasta 10 at.%, además se alcanza porque se obtiene una distribución fina de precipitados intermetálicos  $\tau$  obtenida en la matriz  $\alpha$ -Al la cual promueve una buena activación

superficial del ánodo evitando la formación de la película protectora de óxido sobre la superficie de la aleación.

Según Genescá <sup>7</sup>, indican que la tendencia a la pasivación puede ser atribuida al fuerte agotamiento de Zinc en la matriz y un correspondiente enriquecimiento en los límites de granos. El sistema Al-Zn-Mg-Li se seleccionó particularmente debido a la presencia de precipitados en la matriz  $\alpha$ -Aluminio que son capaces de romper las películas pasivas generando las buenas eficiencias electroquímicas.

Las aleaciones Al-Mg-Zn han sido investigadas y se han centrado en términos de la distribución de los intermetálicos en la matriz  $\alpha$ -Aluminio que son los probables responsables del rompimiento de la capa pasiva, después de tratamientos térmicos <sup>7</sup>.

Cuando se hacen aleaciones de Al-XMg-XZn se debe tener mucho cuidado que no se tengan agentes contaminantes en la aleación, específicamente del elemento cobre, ya que este precipita como la fase  $Al_2Cu$ , actuando como un sitio catódico en la aleación iniciando con esto la acción galvánica que disminuye la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio <sup>8</sup>.

Durante los últimos años se han realizado nuevos estudios sobre el comportamiento de estas aleaciones, Mondal et al <sup>9</sup>, revelaron que luego del proceso de solidificación, la fase primaria  $\alpha$ -Al se encontraba rodeada por fases secundarias interdendríticas, compuesta por  $\eta$  ( $MgZn_2$ ) y  $\tau$  ( $Al_2Mg_3Zn_3$ ), esta última está presente como parte del eutéctico.

En ese mismo orden de idea, tenemos a Muazu et al <sup>10</sup>. En este trabajo se investigó el efecto de la adición de zinc (Zn) y magnesio (Mg) sobre el rendimiento de ánodos de sacrificio a base de aluminio en aleaciones en condiciones de coladas, se encontró que al aumentar las cantidades de Zinc y Magnesio en la aleación contribuía a una pérdida de eficiencia, además se explica que los ánodos fundidos comprenden estructuras intermetálicas de  $Mg_3Zn_2$  hexagonal y

$\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$  cúbico centrado en el cuerpo. Estos son probablemente responsables de la degradación de la película de alúmina pasiva, mejorando así la eficiencia del ánodo.

Es importante acotar que en este último trabajo de investigación no se realizaron tratamientos térmicos y los valores de eficiencia electroquímica fue comparada en función de los elementos aleantes calculando con esto un eficiencia teórica y no basada por los estándares internacionales como las normas NACE <sup>11</sup> o Norske <sup>12</sup>.

Por último, por recomendación de los ensayos DNV <sup>12</sup> especifican que el ánodo de Al debe tener un potencial de circuito cerrado activo a  $-1,0 \text{ V SCE}$  ( $-1.2412 \text{ Ag/AgCl}$ ) y una eficiencia electroquímica  $\epsilon$  entre  $2300$  y  $2700 \text{ Ah / Kg}$  <sup>7</sup>. El potencial a circuito cerrado activo es deseable en aleaciones de aluminio debido a que si se presentara un potencial relativamente noble podría indicar la presencia de pasivación. Los ánodos también deben poseer una alta eficacia farádica para evitar el reemplazo frecuente del ánodo.

## 2.2 ÁNODOS DE SACRIFICIO

Los sistemas de protección catódica se dividen en dos sistemas;

- Sistemas de ánodos galvánicos o sistemas de ánodos de sacrificio.
- Sistema por corriente impresa.

En este punto nos centraremos en el sistema de protección mediante ánodos de sacrificios, dicho sistema se atribuye al inglés Davy la paternidad del descubrimiento de la protección catódica, ya que en 1824 para proteger la envoltura de cobre de los buques de guerra británicos utilizó por vez primera, bloques de zinc, lo que se conoce en la actualidad como protección catódica mediante ánodos de sacrificio o galvánicos se lleva a cabo normalmente con tres metales característicos: zinc (Zn), magnesio (Mg), aluminio (Al) y sus aleaciones<sup>3</sup>.



### 2.2.1. ÁNODOS DE MAGNESIO

Los ánodos de aleaciones de magnesio han sido también utilizados con éxito; principalmente se emplean para la protección de estructuras que requieren de una polarización rápida o en medios agresivos de resistividad elevada, como los suelos <sup>3</sup>.

Los ánodos de magnesio son los más populares debido a su alto rendimiento de corriente. Además, se caracterizan por tener una posición favorable en la serie de fuerza electromotriz (muy activo), no polarizante, salida de corriente promedio entre 500-600 A-h/lb puede ser obtenida asumiendo que la eficiencia sea del 65%. Los ánodos de magnesio se aplican generalmente en suelos de resistividad inferior de 3000 ohms-cm <sup>8</sup>.

El potencial medido en circuito abierto (sin corriente) de una aleación estándar de ánodo de magnesio es de -1.55 V con respecto al electrodo de referencia Cu/CuSO<sub>4</sub>. El potencial a circuito abierto de un ánodo de magnesio de alto contenido de manganeso es -1.75 V con respecto a una media celda de Cu/CuSO<sub>4</sub> <sup>8</sup>.

Cuando se utilizan los ánodos de magnesio para la protección de acero y este es necesario llevarlo a su potencial de polarización de -0.85 V, el potencial de trabajo de la aleación estándar de magnesio será de 0.70 V.

### 2.2.2. ÁNODOS DE ZINC

El zinc ha sido siempre el material anódico clásico, y es el pionero en el desarrollo de la protección catódica <sup>3</sup>.

Los ánodos de zinc son frecuentemente usados para la protección de tuberías submarina. El potencial a circuito abierto es de -1.10 V con respecto al electrodo de referencia Cu/CuSO<sub>4</sub>. El zinc no está generalmente polarizado y la salida de

corriente teórica puede ser tan alta como 372 A-h/lb para un 99.99% de pureza de Zinc <sup>8</sup>.

Para el caso de los ánodos de Zinc, sobre la base del potencial de polarización del acero -0.85 V, el potencial de trabajo del zinc es de 0.25 V <sup>8</sup>.

### 2.2.3. ÁNODOS DE ALUMINIO

El aluminio es un material anódico de gran interés por sus características electroquímicas. Sin embargo, la obtención de aleaciones de aluminio adecuadas para ánodos de sacrificio ha sido más lenta que las de los dos metales antes mencionados, en los últimos años han tenido un gran desarrollo <sup>3</sup>.

Estos ánodos son empleados principalmente en aplicaciones de agua de mar. El metal base contiene 98-99% de aluminio. A continuación se presentan la tabla 1 y 2 en el cual se presente la composición de los ánodos y el potencial de solución respectivamente.

Tipo	Componentes
I	3.0 - 7.0 % Zn
II	3.5-9.0 % Zn, 0.10-0.5 % Sn
III	7.0 % Zn, 1 % Sn
IV	0.5 % Sn
V	0.45 % Zn, 0.045 % Hg
VI	0.1-0.040 % Zn, 6.0-8.0 % Mg y 0.08-0.15 % Hg
VII	1-5 % Zn, 0.1-0.05 % Mn y 0.06-0.15% Hg

**Tabla. 1.** Elementos agregados en varias clases de ánodos de aluminio <sup>8</sup>.

Tipo	Potencial. Circuito abierto ( $E_{\text{Cu-CuSO}_4}$ )	Potencial de trabajo	Tasa de consumo de corriente (kg/A-año)
I	-1.06 V	-1.00 V	4.7 - 3.6
II	-1.1 V	-1.15-1.25 V	4.3 - 3.6
III	-1.35 V	-1.10 V	3.3 - 2.9
VI	-1.43 V	-0.93 -1.30 V	-
VII	-1.1 V	-0.93-1.13 V	-

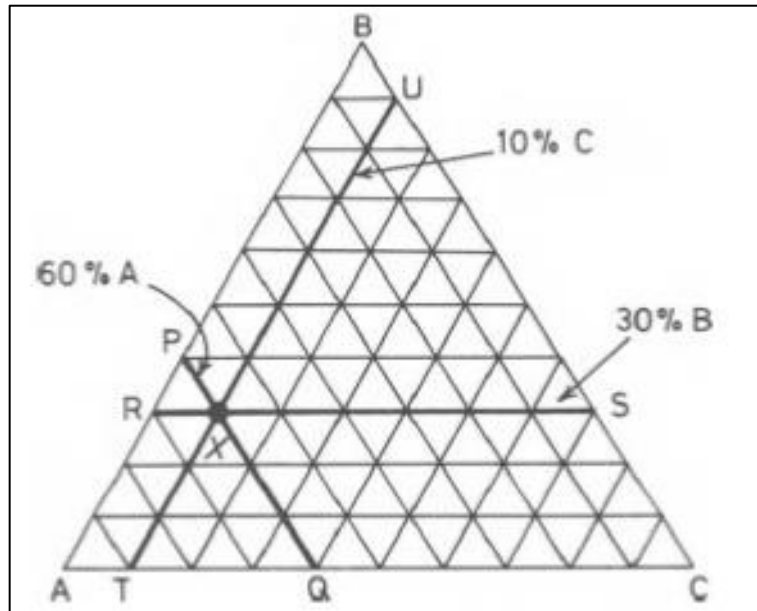
**Tabla. 2.** Potencial de solución de los ánodos de aluminio <sup>8</sup>

La principal característica es que son de bajo costo y además de ser ligeros. Su eficiencia varía entre 87–95%, sin embargo, presentan un gran problema y es que son fácilmente pasivados.

### 2.3 DIAGRAMA TERNARIO ALMGZN

El entendimiento de los diagramas de fases de las aleaciones es de mucha importancia porque existe una estrecha relación entre microestructura y propiedades mecánicas, además porque el desarrollo de la microestructura de una aleación está relacionado con las características de su diagrama de fases. Por otro lado, los diagramas de fases aportan valiosa información sobre la fusión, el moldeo, la cristalización y otros fenómenos <sup>13</sup>.

Dado que la mayoría de las aleaciones comerciales se basan en al menos tres componentes, la comprensión de los diagramas de fases es de gran importancia práctica. Las ideas que se han desarrollado para sistemas binarios se pueden extender a tres o más componentes <sup>14</sup>.



**Figura 1.** Triangulo de Gibbs <sup>14</sup>.

La representación de estos diagramas se indica mediante un triángulo equilátero, en el cual cada esquina equivale al 100% de cada uno de los elementos como se muestra en la figura 1.

Mediante la termodinámica, el equilibrio puede ser descrito como un estado en el sistema que corresponde al mínimo de la función llamada energía libre.

El triángulo es usualmente dividido por líneas paralelas equidistantes marcadas en intervalos de 10% en porcentaje atómicos y en peso.

Como es importante determinar el comportamiento de la aleación mediante el apoyo de diagrama ternario, es necesario realizar la debida revisión bibliográfica, Liang, et al <sup>15</sup> realizaron la investigación experimental por EPMA siglas en inglés (Electron Probe MicroAnalysis) en aleaciones ternarias Al-Mg-Zn específicamente en proporcionar fases faltantes en dichos diagramas, con el fin de mejorar el conocimiento de las extensiones de los rangos de homogeneidad en las fases  $\tau$  y  $\Phi$ .

En relación con los compuestos ternarios intermetálicos, los sistemas de Al-Mg-Zn fueron investigados por primera vez por Eger mediante análisis térmicos y metalográfica. El autor determinó la presencia de una fase ternaria, con una amplia gama de rango de homogeneidad a lo largo de la sección desde  $\text{MgZn}_2$  hasta  $\tau$ . La estructura de la fase  $\tau$  fue determinada primero por Laves et. al para una composición dado como  $\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}$  ( $\tau$ ).

Posteriormente, la determinación completa de la estructura cristalina fue llevada a cabo por Bergman et al y se propuso una fórmula idealizada  $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  (ver tabla 3). Sin embargo, la extensión del rango de homogeneidad de  $\tau$ <sup>14, 21</sup> muestra que también debe haber ocupación de Mg en los sustratos de Al, Zn así como también ocupación de Al y Zn en los sustratos de Mg<sup>15</sup>.

Estructura cristalina y descripción de fase				
Sistema	Fase	Prototipo	Estructura cristalina	Grupo espacial
Al	(Al)	Cu	cF4	Fm3m
Mg	(Mg)	Mg	hP2	$P6_3/mmc$
Zn	(Zn)	Mg	hP2	$P6_3/mmc$
Al-Mg	$\text{Al}_3\text{Mg}_2$	$\text{Al}_3\text{Mg}_2$	cF1832	Fd3
	$\text{Al}_{30}\text{Mg}_{23}$	$\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Mo}_3$	hR53	R3
	$\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$	$\alpha\text{Mn}$	cI58	I43m
Mg-Zn	$\text{Mg}_7\text{Zn}_3$		oI142	Immm
	$\text{MgZn}$			
	$\text{Mg}_2\text{Zn}_3$		mC110	B2/m
	$\text{MgZn}_2$	$\text{MgZn}_2$	hP12	$P6_3/mmc$
	$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	$\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$	cP39	Pm3
Al-Mg-Zn	$\Phi$		Ortorrónica,	
	$\tau$	$\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$	cI162	I43m

**Tabla. 3** estructura cristalina y descripción de fase<sup>15</sup>

## 2.4 CORROSIÓN

La corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o fabricados por el hombre<sup>16</sup>. Es el ataque destructivo

de un metal por la reacción química o electroquímica con el medio ambiente, día a día se busca minimizar los daños y métodos que ayuden a prevenir los efectos causados por la corrosión.

Una de las principales razones por la cual se estudia la corrosión, está relacionada con la economía y seguridad <sup>17</sup>. Con el fin de minimizar el impacto económico de la corrosión, se pretende reducir las pérdidas de materiales, principalmente en la corrosión de tuberías, tanques, componentes metálicos de máquinas, barcos, puentes, estructuras marinas entre otras.

Las pérdidas económicas por la corrosión son tan altas que alcanzan varios puntos porcentuales del Producto Interno Bruto (PIB), en naciones principalmente como Estados Unidos, Japón o Gran Bretaña.

La National Association of Corrosion Engineers (NACE) publicó el estudio “Internacionales de Prevención, Aplicación y Economía de la Tecnología de la Corrosión” en el que estima que el costo global de la corrosión es de un US\$2.5 mil millones, cifra equivalente aproximadamente al 3.4% del producto interno bruto (PIB) <sup>18</sup>.

El estudio reveló que la aplicación de las mejores prácticas en prevención de la corrosión podría resultar en ahorros globales entre el 15 y el 35% del costo de los daños, o lo que es lo mismo un ahorro entre US\$375 y US\$875 millones.

## **2.5 ECUACIÓN DE NERNST**

La ecuación de Nernst expresa la fuerza electromotriz (fem) de una celda en términos de las actividades de los productos y de los reactivos que toman en la reacción de la celda galvánica <sup>8</sup>.

Asimismo, dicha ecuación deriva de la termodinámica y es de gran importancia en la electroquímica. Esto hace posible determinar la tendencia de corrosión de diferentes metales <sup>19</sup>.

Antes que todo, es necesario explicar que las reacciones electroquímicas en general están escritas en su dirección convencional,  $ox + ne^- \rightarrow red$ . Como lo dicho, la ecuación de Nernst está íntimamente relacionada con la termodinámica, por tanto, es necesario hablar de la energía libre de Gibbs. La energía libre involucrada en este proceso es la diferencia entre la energía libre de los productos  $G_{red}$  y la energía libre de los reactivos  $G_{ox}$ .

**Ecuación 2.1** 
$$\Delta G_{rec} = G_{rec} - G_{ox}$$

Por lo que, el cambio de energía libre para una reacción puede ser expresada:

**Ecuación 2.2** 
$$\Delta G^0 = (G^0_{M2} - G^0_{M2}{}^{n+}) - (G^0_{M1} - G^0_{M2}{}^{n+})$$

Energías libres de cualquier metal, como M1 en su estado estándar y el estado arbitrario están relacionadas a través de la siguiente ecuación:

**Ecuación 2.3** 
$$G_{M1} - G_{M1}^0 = RT \ln a_{m1}$$

En donde  $a_{M1}$  es la actividad termodinámica del metal M1, R es la constante universal de los gases (8.314 J/K mol), y T es la temperatura en grados Kelvin K.

**Ecuación 2.4** 
$$\Delta G = G^0_{red} - G^0_{ox} + RT \ln \left( \frac{red}{ox} \right)$$

**Ecuación 2.5** 
$$\Delta G = G^0 + RT \ln \left( \frac{red}{ox} \right)$$

Ahora despejando el potencial de la ecuación de energía libre, tenemos lo siguiente:

**Ecuación 2.6** 
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{ox}{red} \right)$$

Ahora juntamos ambas ecuaciones 2.5 y 2.6 y tenemos la ecuación de NERNST

**Ecuación 2.7** 
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{ox}{red} \right)$$

donde,

$n$ : es el número de electrones involucrados en la reacción electroquímica.

$E^{\circ}$ : potencial estándar de los electrones.

En la ecuación de Nernst, el electrodo estándar  $E^{\circ}$  representa en la práctica la forma de comparar todos los electrones de los sistemas a una misma concentración, los valores de  $E^{\circ}$  se encuentra en tablas. Para el caso de la ecuación de Nernst, la actividad termodinámica es reemplazada por la concentración, los potenciales estándar no pueden ser medidos directamente. Ellos son determinados mediante extrapolación. En la tabla 4 se presenta la fuerza electromotriz de varios electrodos.



<i>Sistema</i>	<i>Semirreacción</i>	<i>Potencial <math>E^{\circ}</math>, V A 25°C</i>
$\text{Li}^{+}/\text{Li}$	$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-}$	-3.045
$\text{K}^{+}/\text{K}$	$\text{K}^{+} + \text{e}^{-}$	-2.925
$\text{Cs}^{+}/\text{Cs}$	$\text{Cs}^{+} + \text{e}^{-}$	-2.923
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}/\text{Sr}$	$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-2.87
$\text{Na}^{+}/\text{Na}$	$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-}$	-2.714
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-2.37
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-}$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-1.18
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 2\text{e}^{-}$	-0.913
$\text{V}^{3+}/\text{V}$	$\text{V}^{3+} + 3\text{e}^{-}$	-0.876
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-0.762
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{2+} + 3\text{e}^{-}$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-0.99
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-0.402
$\text{In}^{3+}/\text{In}$	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^{-}$	-0.342
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-0.250
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-0.136
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	-0.126
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^{-}$	-0.036
$\text{H}^{+}/\text{H}_2$	$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	0.000
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	0.337
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	0.789
$\text{Ag}^{+}/\text{Ag}$	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-}$	0.799
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^{-}$	0.857
$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	0.987
$\text{Pt}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^{-}$	1.19
$\text{Au}^{3+}/\text{Au}$	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-}$	1.50

**Tabla 4.** Serie electroquímica de los metales <sup>3</sup>

En la tabla, los valores potenciales dados son potenciales de reducción y cuando los valores potenciales son invertidos en signo tenemos los potenciales de oxidación. El signo y la magnitud de los potenciales dan una idea aproximada de la facilidad de oxidación o reducción según sea el caso <sup>20</sup>.

## 2.6 PROCESO DE CORROSIÓN

El término corrosión latino *corrodere* derivó en *corrōsum*. Es interesante examinar la historia de los desarrollos de la corrosión. La corrosión de los metales ha sido sin duda un problema desde que se pusieron en uso por primera vez. La forma natural de encontrar los metales en la naturaleza es como compuestos tales como, óxidos, sulfuros, silicatos o carbonatos. La razón principal es por la estabilidad termodinámica de los compuestos frente a los metales. El proceso de extracción de un metal del mineral se llama reducción.

En la extracción del hierro, el óxido se reduce a hierro metálico. Por otro lado, la oxidación del hierro para producir el óxido de hierro marrón conocido como óxido es la reacción opuesta a la producción del metal a partir del óxido <sup>20</sup>. Por ende, la extracción del hierro debe llevarse a cabo con el mayor control, cuidando las condiciones de modo que se evite la reacción de retroceso.

Antes de conocer la naturaleza electroquímica de la corrosión, es necesario conocer el proceso de la corrosión desde el punto de vista energético. La segunda ley de la termodinámica nos establece que la energía libre ( $\Delta G$ ) es liberada del sistema al entorno de manera espontánea. Las reacciones de corrosión son espontaneas y se rigen por las leyes de termodinámica.  $\Delta G$  es la diferencia de energía entre los reactivos y los productos, y cuando la reacción es espontanea esta debe tener un valor negativo <sup>20, 16</sup>.

Tenemos que cuanto mayor sea dicho cambio, mayor será la tendencia a que el proceso ocurra. Si el signo del balance es negativo implica se está pasando de un estado de mayor energía a otro de menor energía.

Este tipo de energía puede ser empleada parcialmente para efectuar algún tipo de trabajo. Si el cambio de energía libre en una reacción es igual al trabajo reversible total que se puede realizar, esto se puede representar de la siguiente manera,

**Ecuación 2.8**

$$-\Delta G = W$$

en donde  $-\Delta G$  es el cambio de energía libre de una reacción espontánea y  $W$  es cualquier tipo de trabajo, por ejemplo, eléctrico. Cuando se presenta un proceso de corrosión además de haber ocurrido un cambio en la energía libre también ocurre un transporte de cargas eléctricas debido al diferencial de potencial existente entre las dos fases diferentes que constituyen el sistema de corrosión. A esta diferencia de potencial se le llama potencial de celda.

La corrosión, especialmente la de naturaleza electroquímica, se puede manifestar de diversas maneras. Haciendo referencia al metal más comúnmente empleado, el hierro, la presencia de la herrumbre constituye la manifestación de que se está desarrollando un proceso de corrosión <sup>16</sup>.

El producto primario de la oxidación del hierro es el hidróxido ferroso blanco,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  que a su vez se oxida a hidróxido férrico de color rojizo,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Con la finalidad de comprender el proceso de corrosión es necesario conocer a uno de los investigadores que más han contribuido en el conocimiento de la corrosión. Evans demostró que, en el caso de una gota de agua salada, las diferencias en la cantidad de oxígeno disuelto en el líquido en contacto con la superficie metálica, lo que se conoce como aireación diferencial, crean pilas de corrosión en las que el ataque del metal ocurre en las áreas menos oxigenadas, provocando una corrosión rápida e intensa <sup>16</sup>.

En soluciones acuosas o en atmosferas húmedas, el mecanismo de ataque envuelve aspectos electroquímicos. Para que ocurra este proceso debe haber un flujo de electricidad desde un área a otra en la superficie metálica, mediante una solución a la que llamamos electrolito, el cual es capaz de conducir la electricidad. La cualidad que esta presenta para conducir iones es debido a la presencia de iones. Éstos, son átomos cargados positiva o negativamente o bien agrupaciones de átomos con una cierta carga eléctrica, en solución <sup>16</sup>.

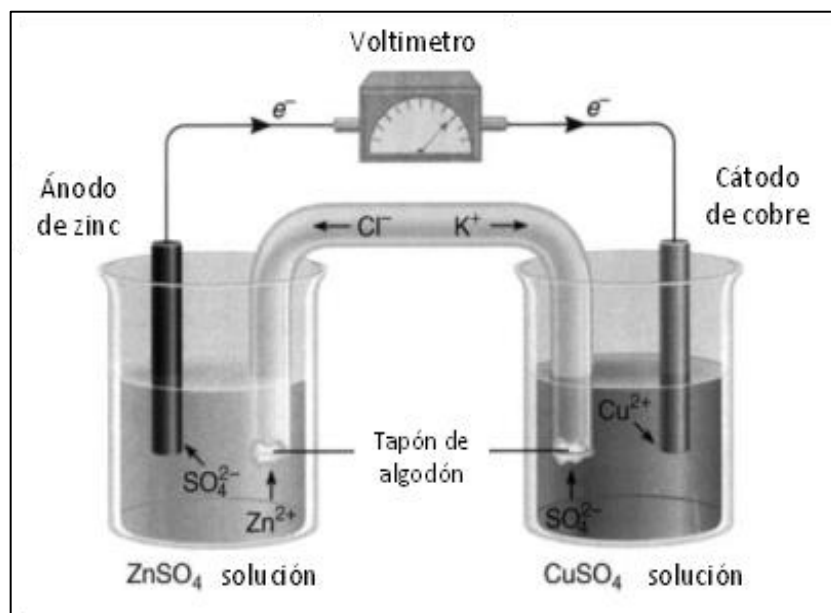
Un electrolito, puede ser cualquier solución, lluvia o incluso humedad condensada del aire, el cual es capaz de formar un ambiente corrosivo. Los ánodos y cátodos involucrados en un proceso de corrosión se les llaman electrodos.

Por lo que tenemos, que para que el proceso de la corrosión ocurra es necesario que el sistema cumpla con las siguientes condiciones:

- Ánodo y cátodo.
- Potencial de electricidad entre los electrodos.
- Un conductor eléctrico que conecte a los electrodos.
- El ánodo con el cátodo debe estar sumergidos en el electrolito conductor de electricidad.

## **2.7 CELDA ELECTROQUÍMICA**

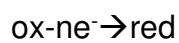
Como su nombre lo indica, está relacionado como parte de la química que se trata con los fenómenos eléctricos, la cual es una reacción química entre electrones e iones. Una simple celda electroquímica está conformada por láminas metálicas inmersas en una solución iónica llamada electrolito <sup>19</sup> (ver figura 2). Una corriente que puede ser generada espontáneamente o mediante una fuente de generación de electricidad externa.



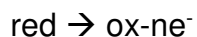
**Figura 2.** Celda electroquímica Daniell. <sup>20</sup>

Durante esta reacción, se presenta la reducción cuando un catión que se mueve en la solución (electrolito) llega a la del metal y recibe electrones.

Por lo que tenemos entonces, que la reducción es una reacción en la que una especie oxidada (ox,  $M^{++}$ ) recibe para producir una especie reducida (red,  $M$ ). La forma general para la reducción es:



la reacción de la interfase puede también ser oxidación. En este caso, una especie química pierde electrones.



La celda electroquímica, se divide en:

### 2.7.1. CELDA GALVÁNICA

Este tipo de celda electroquímica, la corriente eléctrica fluye espontáneamente como resultado de reacciones químicas procedente de los electrodos. La

protección catódica usa ánodos de sacrificios y también es conocida como celda galvánica <sup>19</sup>.

La protección catódica sólo puede aplicarse cuando el metal se expone a un medio conductor electrolíticamente. Por lo tanto, la aplicación de la técnica está prácticamente restringida a ambientes acuosos y al control de la corrosión acuosa. Esta no es una restricción tan grande como puede parecer al principio, ya que la protección catódica puede emplearse en suelos húmedos y arenas, así como en aguas naturales, salmueras y muchos fluidos de proceso acuosos <sup>7</sup>.

La protección catódica (PC), seguramente ha sido el método más usado con el fin de prevenir la corrosión. Principalmente es para proteger estructuras de aceros tanto en suelos como el agua. Ahora es casi universalmente adoptado en los buques, plataformas petroleras, oleoductos y gasoductos. En los últimos 50 años la protección catódica ha pasado de ser un arte negro a algo que se aproxima a una ciencia para estas aplicaciones.

La base general con la cual podemos entender el principio de la protección catódica podría ser cuando se utiliza algún metal que sea potencialmente menos noble en relación con otro, por ejemplo, supongamos que tenemos el acero dentro de una solución acuosa (electrolito) en una celda de corrosión, y que a su vez se encuentra físicamente atornillado con una pieza de Magnesio (Mg), ambos dentro del electrolito. Las reacciones de corrosión resultantes ocurrirán al Mg que se consumirá. Una reacción de reducción de equilibrio ocurrirá al acero, que no se verá afectado por su inmersión en el electrolito. Entonces decimos, que cuando se protege catódicamente el acero o cualquier otro metal, se altera su acción exclusiva como cátodo mediante la imposición de un ánodo externo (ánodo de sacrificio o galvánico), que se corroerá preferentemente.

En resumen, podemos decir que una celda galvánica, produce su propia corriente y produce energía, su cátodo es el polo positivo y su ánodo el polo negativo.

### 2.7.2. CELDA ELECTROLÍTICA

En este tipo de celda, la corriente es inducida por medio de una fuente de corriente eléctrica externa. Un proceso muy común usado con este tipo de celda es mediante la electrefinación. Para el caso del cobre, la electrolisis se lleva a cabo forzando una corriente eléctrica entre dos placas de cobre sumergidas en una solución ácida de  $\text{CuSO}_4$ . Una de las placas está hecha de impurezas de cobre, mientras que la otra con un gran contenido de pureza del cobre. Este sistema no tiende a generar corriente eléctrica. Por lo que se debe entonces de tener una fuente de energía externa, y en este caso la conexión hará que el polo positivo sea el ánodo y el negativo sea el cátodo.

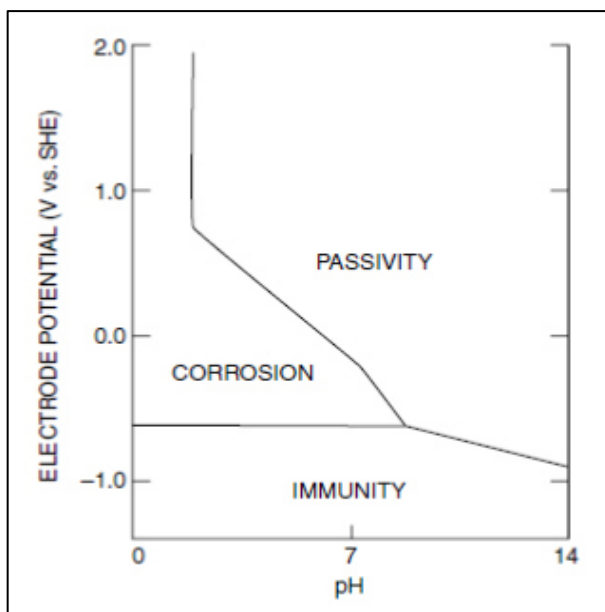
En este tipo de celda, la reacción del electrodo se ve producida por una corriente impresa. La energía es consumida para producir el efecto deseado.

## 2.8 DIAGRAMA DE POURBAIX

La serie de la fuerza electromotriz no toma en cuenta las reacciones comunes entre un metal y un medio acuoso. Para conocer los equilibrios de todas las reacciones posibles entre un metal y el agua, y además conocer la tendencia del comportamiento de ese metal ante un conjunto dado de condiciones de potencial y pH el investigador Marcel Pourbaix, científico Belga de origen ruso especializado en corrosión, no solo obtuvo los equilibrios sino que también los representó gráficamente como función del potencial y del pH el cual nos permitirá determinar la tendencia del metal a formar óxidos o hidróxidos, si tenderá a disolverse completamente o si, bajo esas condiciones, el metal permanecerá intacto.

Estos diagramas son análogos a los diagramas de fases de equilibrio, donde la estabilidad de varias fases se muestra como una función de temperatura y porcentaje de composición del metal. Similarmente, una combinación particular

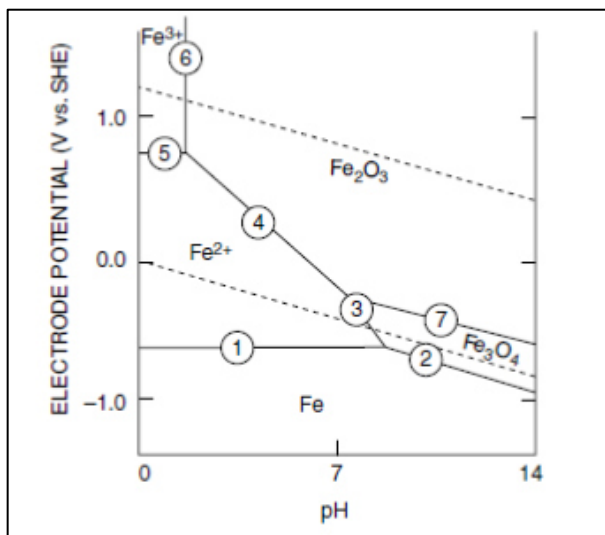
de pH y potencial, una fase estable puede ser determinado del diagrama de Pourbaix, los equilibrios existen entre un metal y agua a 25°C.



**Figura 3.** Diagrama de Pourbaix para el hierro en términos de corrosión, pasividad e inmunidad <sup>20</sup>.

Asimismo, tenemos que el potencial de reducción del sistema de corrosión es graficado en el eje vertical y el pH en el eje horizontal tal como se muestra en la figura 3. Estos diagramas son contruidos basados en la ecuación de Nernst, ecuaciones y datos de solubilidad para el metal y sus especies, como Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe(OH)<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, etc. en equilibrio y bajo condiciones termodinámicas estándar <sup>8</sup>.





**Figura 4.** Diagrama de Pourbaix para del hierro <sup>20</sup>.

La presencia de agentes complejos como, por ejemplo, cloruros, bromuros, cianuros, amoníaco, carbonatos, etc., pueden modificar notablemente las regiones de estabilidad en los diagramas de Pourbaix debido a la formación de compuestos con el metal de altamente estables en disolución o de sales disueltas <sup>21</sup>.

Considerando el diagrama del Pourbaix para el hierro (figura 4), la región de estabilidad del óxido de hierro muestra que la película de óxido de hierro en la superficie del metal forma una barrera entre el metal y el medio ambiente. Esta condición es llamada pasividad y es caracterizada por la medida del potencial del electrodo en la región donde la película de óxido pasiva es estable <sup>20</sup>.

Como se observa en el diagrama anterior existen tres tipos de líneas en los diagramas de Pourbaix, cada una representa un equilibrio entre dos especies.

- Líneas horizontales: Indican reacciones con dependencia solamente del potencial.
- Líneas diagonales: Indican reacciones con dependencia del pH.

- Líneas verticales: Indican reacciones con dependencia solamente del pH.
- Líneas oblicuas: indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH.

Las líneas de hidrógeno y oxígeno están indicadas en los diagramas de Pourbaix por líneas punteadas.

## 2.9 MÉTODO DE MEDICIÓN PARA EL CÁLCULO DE LA EFICIENCIA ELECTROQUÍMICA

El rendimiento electroquímico del ánodo se utiliza mediante los cálculos de peso (vida útil), cuando hablamos de eficiencia electroquímica, nos referimos a la cantidad de coulomb en función de la pérdida de peso del ánodo debido a la corriente anódica, utilizando para esto las Leyes de Faraday, los cuales dicen que, prácticamente, el paso de una cantidad de corriente de 96.500 Coulombs (número de Faraday) disuelve una cantidad equivalente de cualquier elemento químico.

Por tanto, si una cantidad de electricidad de Q coulombs pasa, la cantidad de metal disuelto será:

**Ecuación 2.9** 
$$QC \times \frac{1 \text{ equiv.}}{96500 \text{ C}} \times \frac{1 \text{ mol}}{n \text{ equiv.}} \times \frac{P.A.g}{1 \text{ mol}} = p \text{ g.}$$
 Además,

**Ecuación 2.10** 
$$Q = I \cdot t$$

(coulomb= ampare multiplicado por un segundo). Por tanto,

**Ecuación 2.11** 
$$p = I \times t \times \frac{P.A.}{n \times 96500}$$

en donde:

p= gramos de metal disuelto

$I$ = intensidad de corriente en amperes (A)

$t$ = tiempo en segundos (s)

P. A= Peso atómico del metal en gramos (g)

$n$ = valencia del elemento, numero de electrones que pierde el metal al disolverse.

A partir de la deducción antes descrita, se puede calcular la cantidad de metal consumido para suministrar la cantidad determinada de corriente, con el fin de proteger la estructura contra los efectos de la corrosión.

Los procedimientos prácticos, que se utilizan para determinar la eficacia farádica electroquímica de los ánodos para condiciones de protección catódica se realizan de acuerdo con normas y estándares internacionales Det Norske Veritas DNV <sup>12</sup>, RP B401 y NACE Standard TM0190-98<sup>11</sup>.

Por último, se tiene que en función de las deducciones anteriores es necesario tener en consideración que para el cálculo de la eficiencia electroquímica, es necesario además conocer la cantidad de carga transferida ( $A \cdot h$ ), la velocidad de transferencia de electrones en el circuito metálico (corriente  $I$ ) se determina convenientemente por medio de un amperímetro, sin embargo el método más preciso es el Coulombímetro o un integrador de corriente con una precisión de  $\pm 2\%$  que es instalado en la celda electroquímica el cual será capaz de obtener la cantidad total de descarga en función de la cantidad de metal depositado electrolíticamente.

## **2.10 CINÉTICA DEL PROCESO DE CORROSIÓN.**

La termodinámica nos muestra la tendencia de las reacciones que puedan ocurrir en el electrodo, mientras que la cinética de los electrodos aborda las tasas de tales reacciones. Lo que realmente importa son las reacciones de la corrosión, por lo que es más apropiado llamar a la cinética de las reacciones como la

cinética de corrosión. Con el objetivo de conocer la teoría de la corrosión acuosa, es necesario comprender lo que ocurre entre el electrodo y el medio acuoso (electrolito) que se encuentran en contacto. Los métodos que se usan para estudiar la velocidad de una reacción implican la determinación de la cantidad de reactivos que permanecen en los productos después de un tiempo dado <sup>8</sup>. En la corrosión acuosa, es muy importante apreciar la naturaleza de las reacciones irreversibles que tienen lugar sobre la superficie del electrodo durante la corrosión.

Para predecir la velocidad a la cual el metal se va a corroer necesitamos incluir factores cinéticos. A final de cuentas, lo que buscaremos de la cinética es que nos diga qué cantidad de metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado, cuando este sistema esté desplazado de una situación de equilibrio.

En electroquímica, se le llama densidad de corriente de intercambio  $i_0$ , al flujo de electrones generados en la reacción de disolución (oxidación), el cual es el igual al flujo de electrones consumidos en la reacción de reducción, siendo una característica de un metal en equilibrio, y además significa que en el metal no habrá una transformación química (pero si hay un constante intercambio de electrones en la interfase metal/solución). Cada interfase tendrá una  $i_0$  característica y su magnitud refleja la facilidad que posee esa interfase para soltar y aceptar electrones.

Asimismo, en una reacción electroquímica se establecen dos densidades de corriente en sentidos contrarios, una es anódica ( $i_a$ ) y la otra es catódica ( $i_c$ ). Cualquier desviación que haya de la condición de equilibrio, desplazará el potencial del electrodo y entonces modificará las magnitudes de las velocidades anódicas y catódicas, produciéndose un flujo neto de electrones<sup>3</sup>.

El flujo de electrones ha propiciado que los potenciales de equilibrio de cada una de las fases se desvíen de su valor inicial. Esto es lo que precisamente significa el término polarización, el desplazamiento de un potencial de equilibrio hacia otro valor por medio de un flujo de corriente eléctrica.

La relación entre la sobretensión y la velocidad de reacción es extremadamente importante, en lo cual un investigador llamado Tafel, halló en forma experimental que, a menudo, el flujo neto de corriente variaba linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial de equilibrio,  $\eta$ , a través de la relación:

**Ecuación 2.12** 
$$\eta = a + b \log i_{(neta)}$$

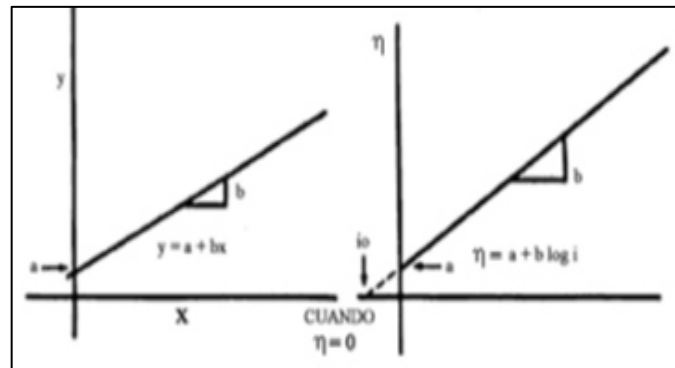
en donde  $\eta$  se le conoce como sobrepotencial y se le define como;

**Ecuación 2.13** 
$$\eta = E_{(aplicado)} - E_{(equilibrio)}$$

Tenemos que de la ecuación 2.12 y 2.13 son constantes y  $b$  es la pendiente de Tafel. Además, tenemos que  $\eta$  es la magnitud de la desviación del potencial electroquímico del sistema, a partir de su condición en estado de equilibrio,  $i_{neta}$  es la densidad de corriente neta anódica o catódica.

La relación antes mencionada es de suma importancia en el análisis cinético de un proceso de corrosión.

La relación de Tafel, es la ecuación de una recta, en donde la variable independiente es la corriente presentada en forma logarítmica y la variable dependiente es el sobrepotencial. Figura 5



**Figura 5.** Recta Tafel <sup>3</sup>

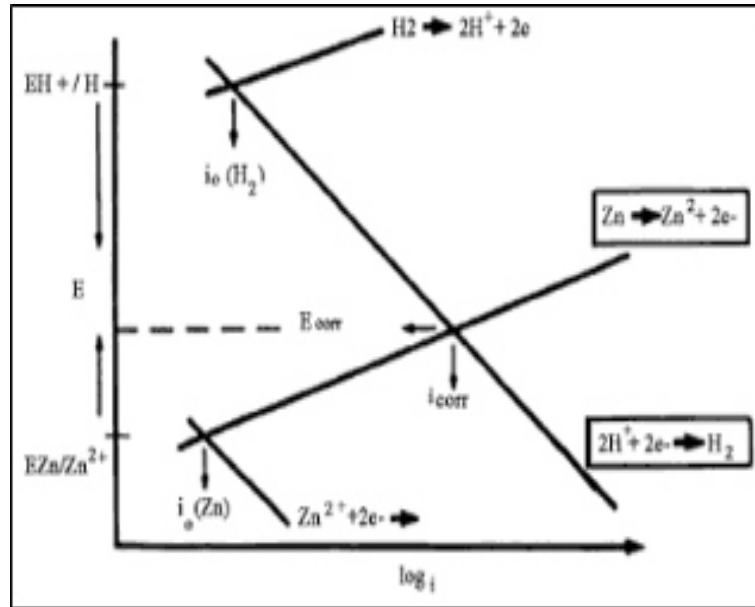
Es importante, definir que cuando la desviación del potencial de equilibrio es positiva, se dice que el proceso es anódico (metal se oxida o disuelve), y si la

desviación es negativa, el potencial aplicado toma valores más negativos que el de equilibrio el proceso será catódico, habiendo entonces reacciones de reducción en la interfase metal/medio electrolítico.

Una manera de interpretar la magnitud de  $i_0$ , es mediante los Diagramas de Evans; esta muestra el potencial del electrodo en Voltios en las ordenadas y la velocidad de reacción (ampere) en la abscisa. En el diagrama de Evans, la densidad de corriente se puede trazar contra el potencial, tal como lo indicado anteriormente.

Consideremos una lámina de Zinc (Zn) que se pone en una solución acuosa deareada de sus propios iones, esta se corroe, lo cual es termodinámicamente posible ( $E_{Zn} < E_H$ ) <sup>16</sup>. El metal se disolverá al mismo ritmo que el hidrógeno y las dos reacciones se polarizan mutuamente, y alcanzan un potencial común de electrodo en donde sucede que la corriente anódica de disolución (velocidad con la que se correo el zinc) es igual a la corriente catódica (la velocidad con que se desprende el hidrogeno), todo esto debido a que se han establecido zonas anódicas y zonas catódicas las cuales desarrollan entre sí un diferencial de potencial y acarreando con esto un flujo neto de electrones de la corrosión de ambas zonas. Inicialmente los dos sistemas electroquímicos buscan mantener su equilibrio en el metal, pero el efecto de la corrosión lo impide, debido a los afectos antes señalados.

A continuación, se presenta en la figura 6 el diagrama de Evans y las reacciones de ambos sistemas.



**Figura 6.** Diagrama de Evans <sup>3</sup>

Según la figura 6 tenemos que, en la polarización anódica, el potencial se desplaza en la dirección positiva y la polarización catódica es la dirección negativa. En la intersección de ambas curvas podemos obtener el valor de  $E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosión), el cual puede medirse experimentalmente en el diagrama y el valor de  $i_{\text{corr}}$  (corriente de corrosión) es correspondiente al potencial de corrosión, la velocidad de corrosión está dada por  $i_{\text{corr}}$ , la cual puede ser convertida a pérdida de peso usando las Leyes de Faraday. Asimismo,  $E_{\text{corr}}$  representa el valor de potencial mixto. La tasa de corrosión viene dada por  $i_{\text{corr}}$ , que representa la corriente total asociada con la disolución del zinc y la evolución del hidrogeno. Por lo general, cuando medimos el potencial de un metal sumergido en un medio agresivo, contra un electrodo de referencia, lo que realmente medimos es el potencial de corrosión mixto,  $E_{\text{corr}}$ .

## 2.11 PASIVIDAD

Cuando un metal es llamado pasivo se considera que la velocidad de corrosión es muy baja o es resistente a la corrosión, este fenómeno es debido a la formación de capas superficiales sobre un metal el cual queda protegido de los

agentes químicos agresivos que lo rodean. Entre algunos elementos que tienden a poseer esta propiedad son el aluminio, níquel y los aceros inoxidable. Además, tenemos que algunos metales y aleaciones pueden presentar esta característica cuando se exponen a ambientes de pasivación, por lo general la capa está formada por óxidos del mismo metal o mediante polarización anódica cuando es sometido a altas densidades de corriente.

Para la formación de estas capas es necesario que exista humedad, si no está presente, el metal sufrirá una corrosión severa en lugar de una pasivación. Las películas pasivas son lo suficientemente delgadas, que si bien sirven como una barrera iónica más o menos efectiva entre el metal y el electrolito. Existe la posibilidad de que estas capas pasivas se rompan, ya sea mecánicamente o por la acción de agentes químicos agresivos. El ion de cloruro es el principal ion que rompe la capa pasiva y crea en la superficie una serie de cavidades rompiéndose localmente la pasividad y generando una corrosión por picaduras

Faraday hizo hincapié en que una baja velocidad de corrosión no es solo una medida de pasividad. Sin embargo, investigadores se desviaron de la definición que había realizado Faraday en este campo, por lo que esto trajo consigo dos definiciones de gran importancia.

Definición 1: un metal es pasivo si resiste sustancialmente la corrosión en un medio ambiente dado que resulta de la polarización anódica marcada.

Definición 2: un metal es pasivo si resiste sustancialmente la corrosión en un entorno dado a pesar de una marcada tendencia termodinámica a reaccionar <sup>17</sup>.

Hay dos puntos comúnmente expresados de vista sobre la composición y la estructura de la película pasiva. El primero sostiene que la película pasiva (Definición 1 o 2) es siempre una difusión - capa de barrera de productos de reacción - por ejemplo, óxido de metal o de otro compuesto que separa el metal de su entorno y que disminuye la velocidad de reacción. Esta teoría se refiere a veces como el óxido - teoría película.



La segunda sostiene que los metales pasivos por Definición 1 están cubiertos por una película, por ejemplo, de oxígeno. Tal capa desplaza las moléculas adsorbidas normalmente  $H_2O$  y disminuye la velocidad de disolución anódica que implica la hidratación de los iones metálicos. Por lo tanto, se sugiere que la película no puede actuar principalmente como una difusión - capa de barrera. Este segundo punto de vista se llama la teoría de adsorción de pasividad. Por lo que en resumen podemos decir que película de barrera es la base de la pasividad de muchos metales que son pasivos.

Para los metales que son pasivos basados en la polarización anódica marcada, nos indica que las películas son generalmente invisibles, alrededor de 2 a 3 en de espesor. Flade observó que el hierro ya permanece en ácido nítrico se estabiliza por la exposición continua al medio ambiente de pasivación <sup>17</sup>.

El efecto de estabilización observada es probablemente el resultado de iones metálicos cargados positivamente entrar en las capas adsorbidas de ion oxígeno cargado negativamente y las moléculas, con las cargas opuestas coexistentes que tienden a estabilizar la película adsorbida.

En el aumento de presiones de oxígeno, de varias capas adsorbidas, probablemente consta de  $O_2$ , la forma en la parte superior de la primera capa y el resultado en una película amorfa. Los iones metálicos adicionales en el tiempo de tener éxito en entrar en una película de este tipo, particularmente en el intervalo potencial noble, convirtiéndose en una especie móvil dentro de la capa adsorbida oxígeno. También se incorporan protones del ambiente acuoso.

## CAPITULO III

# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 3.1 INTRODUCCIÓN

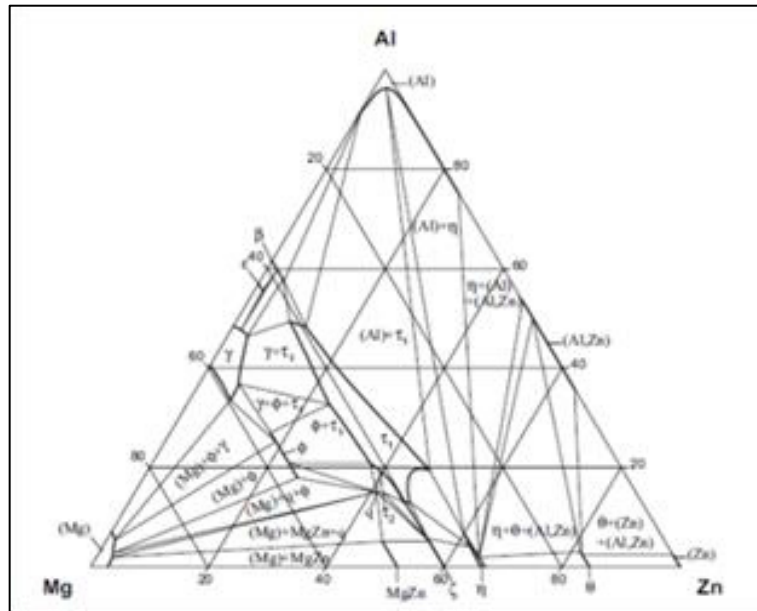
En el presente capítulo se detalla la metodología experimental utilizada para llevar a cabo las pruebas necesarias para el desarrollo de la presente tesis. La cual constó de cinco etapas: la primera involucro la evaluación de las posibles aleaciones mediante el apoyo de diagramas ternarios y simulación termodinámica del comportamiento de las diferentes propuestas, la segunda etapa corresponde a la fabricación de los ánodos de sacrificio, en la tercera etapa controlar los procesos de tratamientos térmicos, cuarta etapa consistió en la caracterización microestructural de la aleación y finalmente la quinta etapa se evaluó el comportamiento electroquímico de la aleación como ánodos de sacrificio. En la figura 7, se muestra de manera gráfica las diferentes etapas que conformaron el desarrollo experimental.



**Figura 7.** Diagrama general del proceso de experimentación

### 3.2 ETAPA I: EVALUACIÓN Y SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DE LA ALEACIÓN Al-XMg-XZn

Estudiamos el comportamiento de diferentes propuestas de la aleación Al-XMg-XZn, por lo que fue necesario apoyarnos de diagramas ternarios (figura 8). De modo que nos permitió verificar las posibles fases presentes a diferentes porcentajes de cada uno de los elementos químicos y cuál de ellas favorecía en nuestro objetivo principal.



**Figura 8.** Diagrama ternario. Al-Mg-Zn (porcentaje en % at). isoterma a 335°C <sup>15</sup>

Posteriormente utilizamos el software Thermo-Calc , con la finalidad de sustentar la información obtenida previamente mediante los diagramas ternarios termodinámicos, para ello se realizaron varias simulaciones a diferentes porcentajes de Zn y como variaba el comportamiento de las posibles propuesta de aleaciones con el incremento de magnesio ver apéndice I, dicho programa nos mostró el equilibrio de fase heterogénea estable y metaestable, así como también la cantidad de fases y sus composiciones, diagrama de fase ternario, la simulación del proceso de solidificación fue aplicando mediante el modelo Scheil-Gulliver.

Luego de estudiar el comportamiento para estas aleaciones de aluminio, se propusieron diferentes aleaciones variando el Zn y Mg ver apéndice II, seguidamente se seleccionaron dos las propuestas para el trabajo de investigación, tal como se muestra en la tabla 5, esto con el apoyo de las dos técnicas antes mencionadas.

Aleacion	Componentes
I	80 %wt Al, 14 % wt Zn, 6 %Mg
II	82 %wt Al, 14 % wt Zn, 4 %Mg

**Tabla 5.** Propuestas de la aleación Al-XMg-XZn.

### 3.3 ETAPA II: FABRICACIÓN DE LOS ÁNODOS

#### 3.3.1. PROCESO DE FUNDICIÓN.

El proceso de fundición lo llevamos a cabo en un horno de crisol (carburo de silicio), mediante el método de fundición por gravedad. Los materiales de la aleación se prepararon con Aluminio, Magnesio y Zinc con un porcentaje de pureza de 99.99%.

Las cargas de los metales tuvieron que ser vertidas a diferentes tiempos, tomando en consideración el potencial de oxidación de cada uno de los elementos, por lo que se tomó el cuidado necesario durante este proceso, con la finalidad de preservar la cantidad de las cargas. En base a lo señalado lo realizamos en el siguiente orden Al por ser la matriz de la aleación y posteriormente el Zinc y el Magnesio respectivamente.

Es importante acotar que esta aleación tiende a generar defectos por porosidad de hidrógeno debido a la propia capacidad del material a generar el gas durante la transformación del estado líquido-sólido, influyendo negativamente en las propiedades física, químicas y mecánicas del material, afectando la funcionalidad de la aleación para su uso como ánodos de sacrificio.

Por ello, fue necesario llevar a cabo el proceso de deshidrogenación del metal cuando éste aun estuviese líquido. El proceso consistió en hacer pasar nitrógeno (2 psi) durante 15min, con el fin de disminuir la presión parcial de hidrógeno y

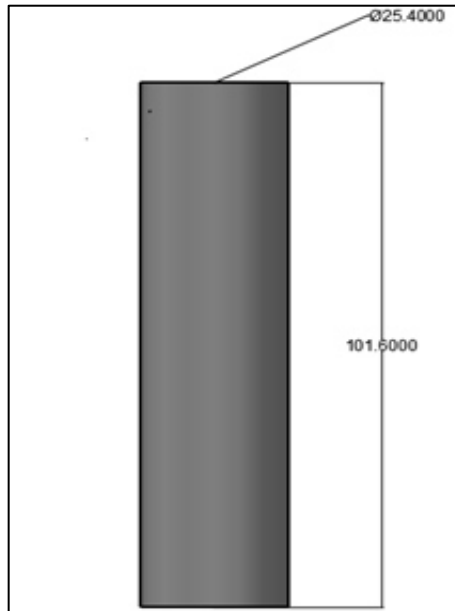
también la cantidad de hidrógeno disuelto en el material fundido, consiguiendo un efecto de lavado de óxidos que son arrastrados a la superficie en forma de escoria.

Además de lo antes expuesto, tomamos en consideración varias propuestas de moldes para el vaciado de las piezas, ya que dependiendo del molde a utilizar este podría generar algunos defectos por lo que se seleccionaron varios prototipos y se evaluó el compartimiento de cada uno de ellos. En el apéndice III se presentan los prototipos utilizados.

Por último, las cargas fueron vertidas en un molde permanente de acero H-13 cilíndrico de dimensiones de altura  $h=4"$  (10.16 cm) y diámetro  $\Phi=1"$  (2.54 cm) el más adecuado para el proceso, en base a lo antes mencionado, ver figura 10.



**Figura 9.** Horno de crisol



**Figura 10.** Dimensiones del molde permanente de acero H-13 (dimensiones en milímetros).

### 3.3.2. ANALISIS QUÍMICOS.

Realizamos un análisis químico para asegurar que el material en cuestión cumpliera en composición química en base a las diferentes propuestas de estudio que fueron simuladas termodinámicamente con la ayuda del software Thermo-Calc, y que las mismas hayan sido conservadas luego del proceso de fundición.

La composición química de las aleaciones de aluminio se obtuvo mediante Espectrometría de Emisión por chispa siguiendo la norma ASTM E125 <sup>22</sup>, este método de ensayo describe el análisis del aluminio y sus aleaciones.

### 3.4 ETAPA III: CONTROLAR PROCESOS DE TRATAMIENTO TÉRMICOS.

Establecimos parámetros de temperatura y tiempo de acuerdo con la literatura consultada y basándonos en el diagrama ternario termodinámico para la aleación Al-XMg-XZn establecimos entonces el tratamiento térmico de recocido a una

temperatura de 400°C. Los tiempos seleccionados para la experimentación, se presentan en la tabla 6.

TRATAMIENTO TERMICO		RECOCIDO	
ALEACIÓN		TIEMPO (h)	
I		20	24
II		20	24

**Tabla 6.** Parámetros del tratamiento térmico

El proceso de tratamiento térmico lo llevamos a cabo en una mufla marca Felisa utilizamos además un termopar tipo K, para verificar y validar la temperatura antes mencionada durante todo el proceso.

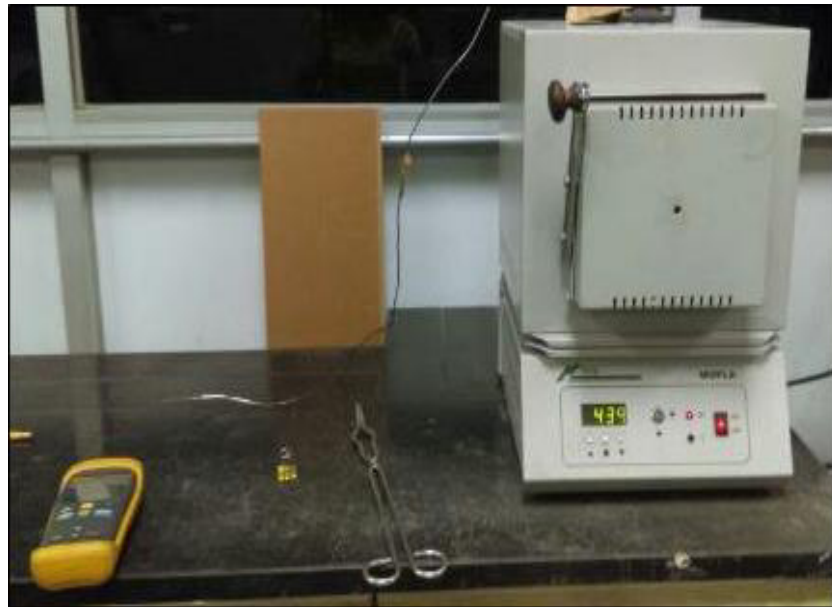


Figura 11. Mufla Marca: Felisa. Tratamiento térmico

Después del tratamiento térmico de recocido, preparamos las muestras para realizar la caracterización metalográfica.



### 3.5 ETAPA IV: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Una vez obtenidas las muestras tratadas térmicamente, procedimos a la preparación de las muestras siguiendo la norma ASTM E-3 <sup>14</sup>, para ello se cortaron las piezas transversalmente, posteriormente el material fue pulido utilizando lijas de carburo de silicio desde #120 hasta 2400, luego el desbaste fino con lija #4000 seguido de un acabado espejo utilizando paño, alúmina de una micra y sílice coloidal, este proceso lo llevamos a cabo en una pulidora Struers LaboPOL-1 que se muestra en la figura 12.



**Figura 12.** Pulidora Struers LaboPOL-1.

Por último, para poder revelar la microestructura realizamos un ataque químico a cada muestra (figura 13) utilizando como reactivo Hidróxido de Sodio (NaOH. 4 gr en 100 ml de agua destilada)<sup>15</sup> este ataque se llevó a cabo sumergiendo cada muestra en el reactivo durante un tiempo aproximado de 15 segundos.



**Figura 13.** Muestras. Corte transversal.

### **3.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

La microscopia electrónica de barrido al igual que la microscopia óptica, permite el análisis de especímenes previamente preparados para observar sus detalles. La interacción del haz de electrones con el espécimen puede emplearse para generar información adicional, ya que se encuentra equipado con diversos detectores, entre los que se puede mencionar detector de electrones secundarios SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados BEI (Backscattered Electron Image) y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer).

Esta técnica la llevamos a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido MEB marca JEOL JSM-6510LV (figura 14), con la finalidad de estudiar a mayores magnificaciones la microestructura de la aleación en estudio (Al-XMg-XZn) para el análisis se utilizó el detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI, con el fin de evaluar la presencia de intermetálicos en las zonas interdendríticas, segundas fases- eutéctico-, posibles segregaciones de otras en los límites de

grano y la evolución de los ellos durante el proceso de los diferentes tratamientos térmicos realizados.



**Figura 14.** Microscopio electrónico de barrido (MEB). Marca JEOL JSM-6510LV

Luego procedimos a utilizar la técnica de espectroscopia EDAX' s o EDS (detector de energía dispersiva) mediante un sistema computacional (Process and Analytical Instrument) que es usado en conjunto con el microscopio de electrones de barrido, y realizar un análisis elemental de la muestra aprovechando su alta resolución, esta técnica permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie. Con la finalidad de validar las cantidades de cada uno de los elementos en diferentes zonas.

### **3.5.2 MAPPING POR WDS (MICROANÁLISIS DE RAYOS X DISPERSIVOS EN LONGITUD DE ONDA)**

Para ampliar los resultados obtenidos mediante EDAX' s o EDS y valiéndolo que el software puede ser expandido con esta opción, realizamos un análisis puntual y un mapeo mediante WDS el cual utiliza los rayos X característicos generados

a partir de una muestra bombardeada con electrones para identificar los constituyentes elementales que componen la muestra. Tanto EDAX como WDS generan un espectro en el que los picos corresponden a las líneas específicas de rayos X y los elementos pueden ser fácilmente identificados.

Obteniendo resultados para cada una de las muestras, estas en sus distintas condiciones fundidas y luego de los diferentes tratamientos térmicos.

### **3.5.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X**

La caracterización mediante la técnica de difracción de rayos X, la llevamos a cabo para la identificación cualitativa de las fases presentes en las diferentes propuestas de la aleación Al-XMg-XZn.

El difractómetro utilizado fue marca PANalytical modelo Empyrean con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$ , en un intervalo angular de  $(2\theta)$  de 10 a 90°, con un tiempo por paso de 8.67 s, tamaño de paso de 0.01°.

Dicha prueba la realizamos a las piezas fundidas y las tratadas térmicamente con el objetivo de validar el efecto que generan las fases presentes sobre la microestructura que fueron detectadas mediante esta técnica y poder relacionarla con el comportamiento electroquímico de la aleación como ánodos de sacrificio.

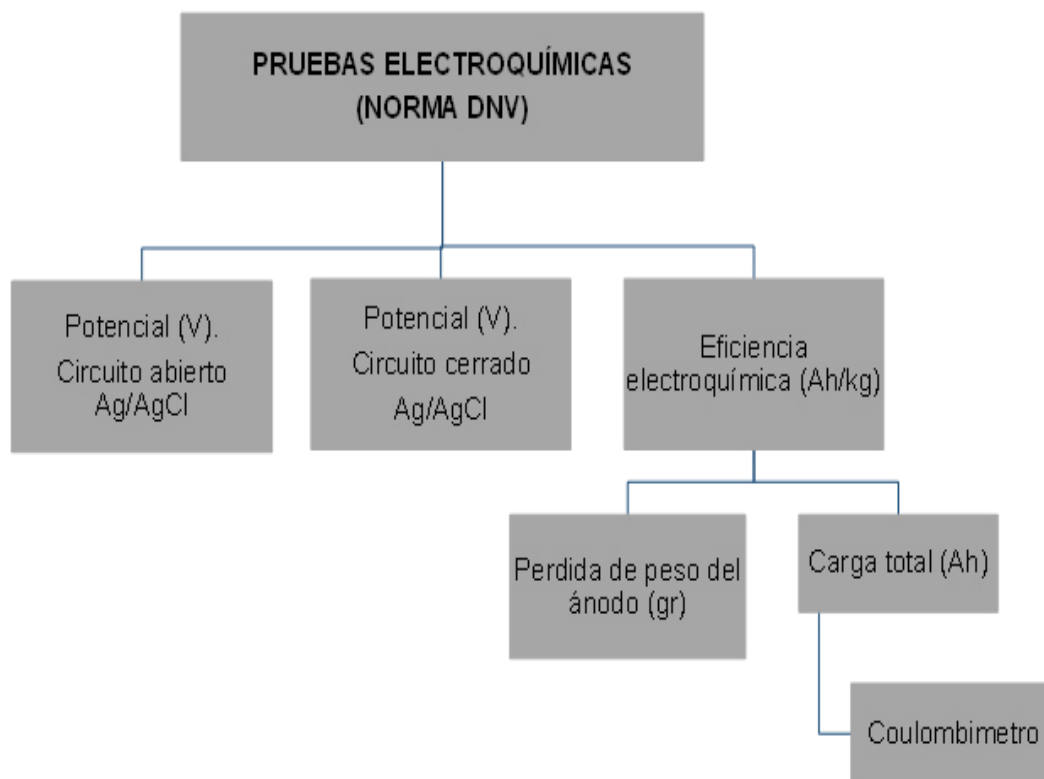


**Figura 15.** Difractómetro DE RAYOS X. Marca PANalytical modelo Empyrean

### **3.6 ETAPA V: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ANODOS DE SACRIFICIO**

Para las pruebas electroquímicas las realizamos conforme lo establecido en la norma Norske Veritas <sup>12</sup>, para ello realizamos diferentes actividades, las cuales incluyeron la preparación de los especímenes, selección de equipos, construcción de la celda electroquímica, medición de potenciales y cálculo de la eficiencia electroquímica.

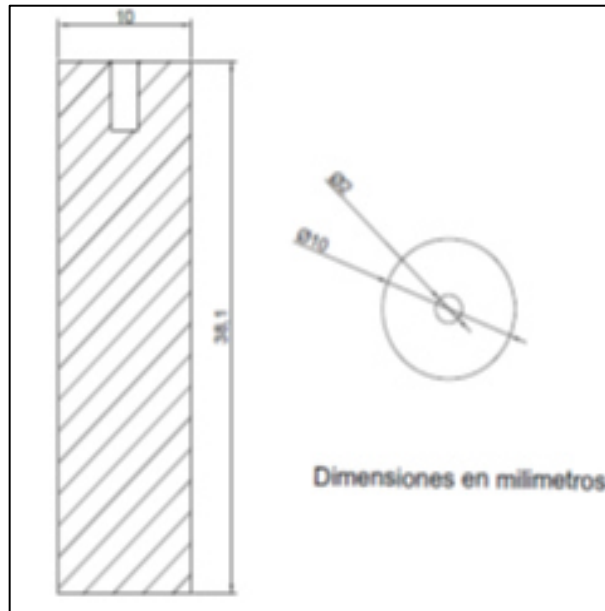
El siguiente esquema muestra la metodología utilizada para la ejecución de estas pruebas.



**Figura 16.** Diagrama de pruebas electroquímicas

### 3.6.1 PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES

La preparación de los ánodos de sacrificio (electrodo de trabajo) la realizamos conforme lo establecido en la norma Norske Veritas <sup>12</sup>, las muestras de ensayo se prepararon en forma cilíndrica de diámetro 10 mm +/-1 mm, una longitud de 38.10 mm +/-5 mm y un agujero de 2 mm de diámetro en el centro del espécimen para la conexión eléctrica utilizando alambre de cobre (figura 17-18).



**Figura 17.** Dimensiones ánodo de sacrificio



**Figura 18.** Especímenes maquinados. Ánodos de sacrificio

Asimismo, por recomendación de la norma luego del montaje del alambre la recubrimos con resina, con la finalidad de no estar expuesto con la solución de ensayo o electrolito, en la figura 19 se muestra el ánodo de sacrificio.



**Figura 19.** Montaje del alambre de cobre

### 3.6.2 SELECCIÓN DE EQUIPOS

Para las pruebas electroquímicas fue necesario utilizar una fuente de corriente directa DC capaz de controlar y ajustar la densidad de corriente anódica que paso a través de la celda, basa en la superficie expuesta inicialmente por un periodo de 24 horas  $\pm$  1 h.

Además, utilizamos un integrador de corriente para ello se construimos dos coulombímetros de cobre que fuera capaz de determinar la corriente total de descarga de la celda, mediante dos coulómetro de cobre con una precisión de  $\pm$  2% insertados dentro del circuito. La principal función del coulombímetro, es determinar la cantidad de materia transformada en una reacción de electrolisis midiendo la cantidad de electricidad (en coulomb) consumida o producida <sup>24</sup>.

Es importante aclarar que este equipo se basa en la segunda ley Faraday de la electrólisis, que nos indica que “El peso de una substancia producido por una reacción catódica o anódica en una electrolisis, es directamente proporcional a



la cantidad de electricidad que pasa a través de una celda”<sup>24</sup>. Asimismo, para la construcción de los coulombímetros de cobre, se requirió lo siguiente:

- Recipientes
- Alambre y placas de cobre
- Soluciones coulombimétrica 1M: de  $\text{CuSO}_4$  (235g/l), 27 ml al 98% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 50 ml de etanol.



**Figura 20.** Montaje del coulombímetro.

### 3.6.3 SOLUCIONES O ELECTROLITOS

La solución empleada para las pruebas electroquímicas la preparamos con NaCl de acuerdo con la norma ASTM D1141<sup>25</sup> la cual refiere la preparación de

soluciones que contienen sales en proporciones y concentraciones representativas de agua del océano.

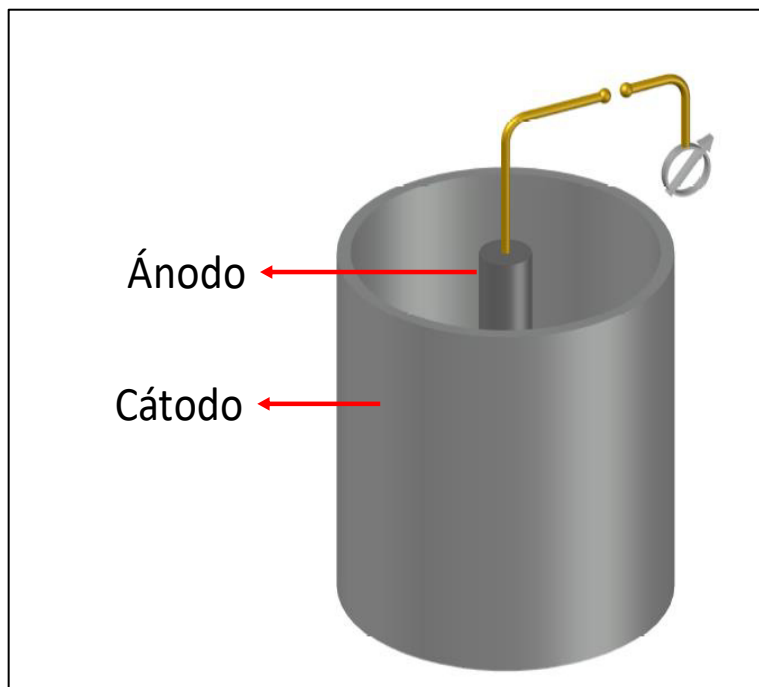
Este sustituto de agua de océano puede ser utilizado para las pruebas de laboratorio en el que se requiera una solución reproducible simulando agua de mar.

La solución fue preparada a una concentración 3% NaCl, lo que corresponde 30 gramos de NaCl grado laboratorio en una solución de 1000 ml.

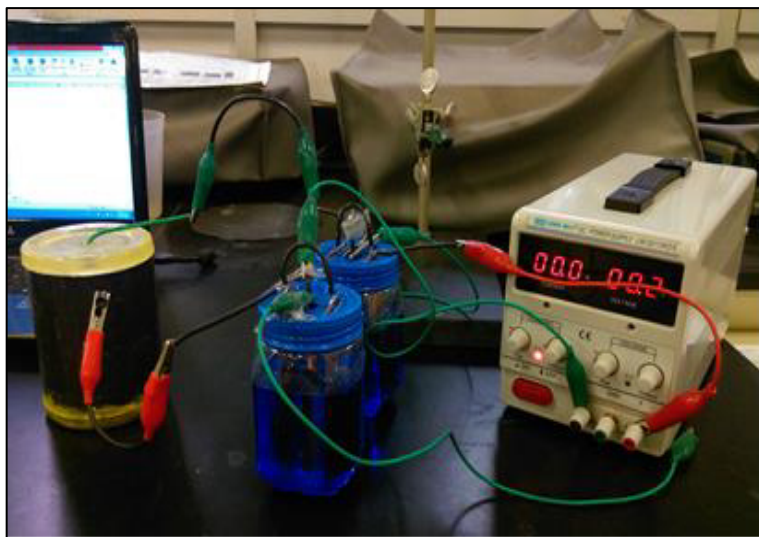
### **3.6.4 CONSTRUCCIÓN DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA**

Utilizamos una celda electroquímica conformada por el ánodo de sacrificio de la aleación en estudio el cual se mantuvo suspendido en el centro del recipiente de acero cilíndrico ASTM A-106 no recubierto que fungió de cátodo, manteniendo una relación de al menos 1:10 aproximadamente.

Como electrodo de referencia usamos el de plata- cloruro de plata (Ag/AgCl) el cual es usado principalmente bajo condiciones de laboratorio. Está compuesto por un alambre de plata pura sobre un depósito electrolítico de AgCl en una solución de KCL o NaCl.



**Figura 21.** Celda electroquímica utilizada para la evaluación de eficiencia práctica recomendada DNV-RP-B-401-2010 para ánodos galvánico de Aluminio.



**Figura 22.** Celda electroquímica utilizada para la evaluación de eficiencia práctica recomendada DNV-RP-B-401-2010 para ánodos galvánico de Aluminio.

### 3.6.5 MEDICIONES EN LA PRUEBA ELECTROQUÍMICA

Las mediciones las tomamos luego del montaje de la celda electroquímica (ver figura 22), se llevaron a cabo a temperatura ambiente 25°C.

Para las pruebas electroquímicas consideramos como parámetro que debía ser una prueba acelerada para determinar la eficiencia del ánodo y el potencial de trabajo, todos los potenciales los medimos con respecto al electrodo de referencia de plata – plata cloruro de plata (Ag/AgCl), en base con los procedimientos de Det Norske Veritas, DNV, RP B401, Apéndice B <sup>12</sup>, destinado principalmente a servir como un indicador QA / QC con respecto a la eficacia farádica electroquímica y ánodo bajo condiciones de protección catódica.

A cada una de las muestras se le proporcionó una densidad de corriente anódica de 4mA/cm<sup>2</sup> basada en la superficie expuesta durante un periodo de 24 h. Durante el ensayo, determinamos el potencial del ánodo y cátodo al comienzo y fin de la prueba a circuito abierto y circuito cerrado. La solución de ensayo fue NaCl con un pH inicial de 8.3 según ASTM D1141 <sup>25</sup>.

Al final del ensayo, retiramos las muestras y se limpiaron por 10 minutos a 80 °C en una solución de 20 gr de CrO<sub>3</sub> (trióxido de cromo) y 30 ml H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ácido fosfórico) por un litro de agua y luego se pesaron para obtener la pérdida de peso de los ánodos de sacrificio.

La eficiencia del ánodo la obtuvimos calculando la carga total que pasó a través del sistema, la pérdida de peso del espécimen del ánodo y el correspondiente equivalente electroquímico.

Para el cálculo de la eficiencia electroquímica  $\epsilon$  (Ah/kg) seguimos lo establecido en la norma Det Norske Veritas, DNV, RP B401, Apéndice B <sup>12</sup>, utilizando la siguiente ecuación;

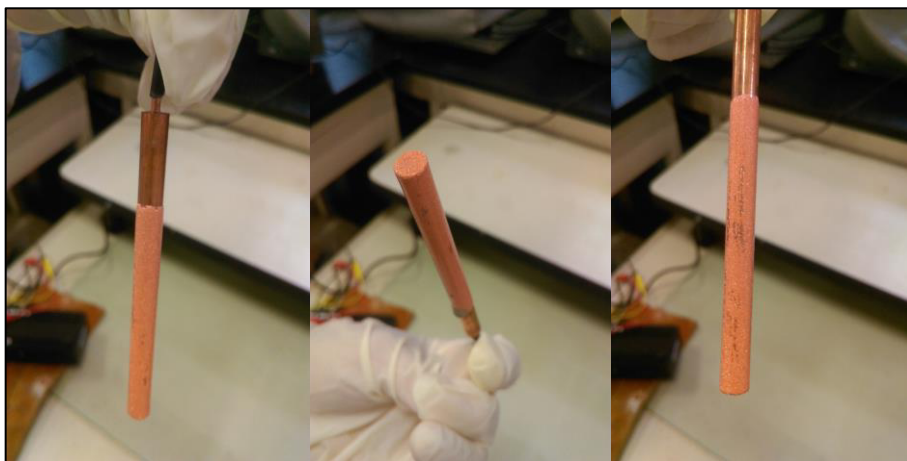
**Ecuación 3.1**

$$\varepsilon = \frac{(C \times 1000)}{\Delta w} \quad (\text{Ah/kg})$$

donde,

C= total de la capacidad de drenaje de corriente en Ah

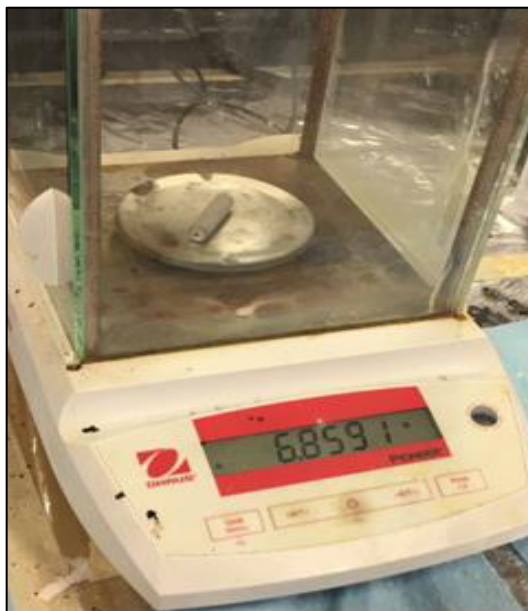
$\Delta w$ = pérdida de peso en gramos



**Figura 23.** cátodos de cobre coulombímetro.



**Figura 24.** Solución para limpieza de los ánodos de sacrificio



**Figura 25.** Balanza analítica. Peso ánodo de sacrificio

### **3.6.6 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN**

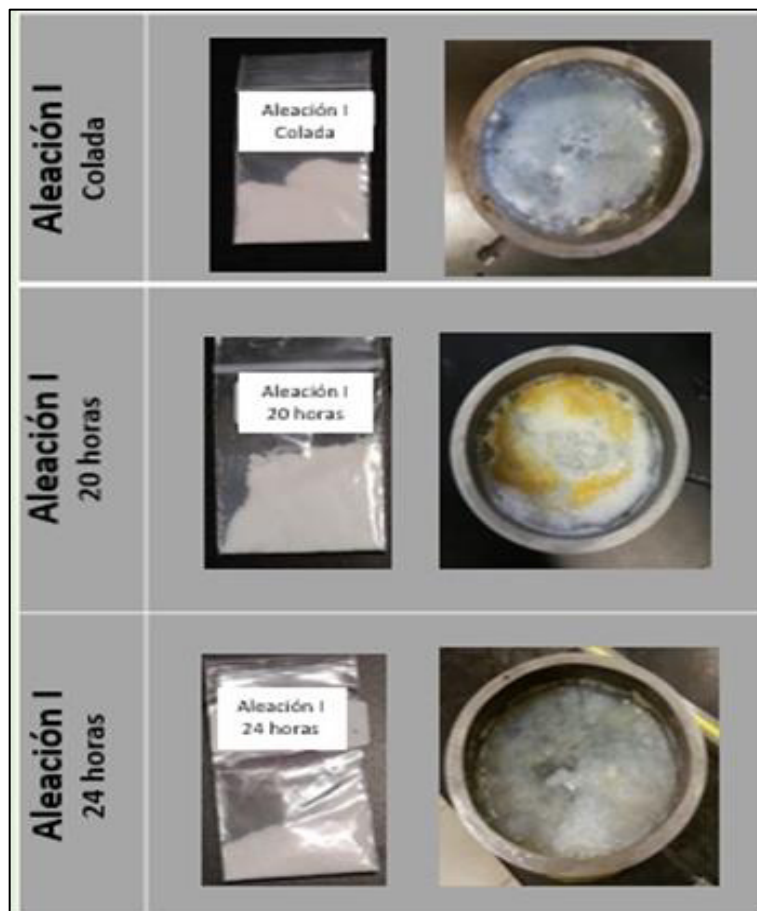
Con la finalidad de conocer los productos de corrosión, generados después de las pruebas electroquímicas al igual que las condiciones de los ánodos de sacrificio, empleamos la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) para el análisis utilizamos el detector de electrones secundarios SEI, EDAX' s y difracción de rayos X (DRX).

Mediante la técnica del microscopio electrónico de barrido estudiamos la morfología de los óxidos formados, seleccionando zonas bien diferenciadas de las probetas a mayores magnificaciones y se tomaron micrografías a diferentes aumentos.

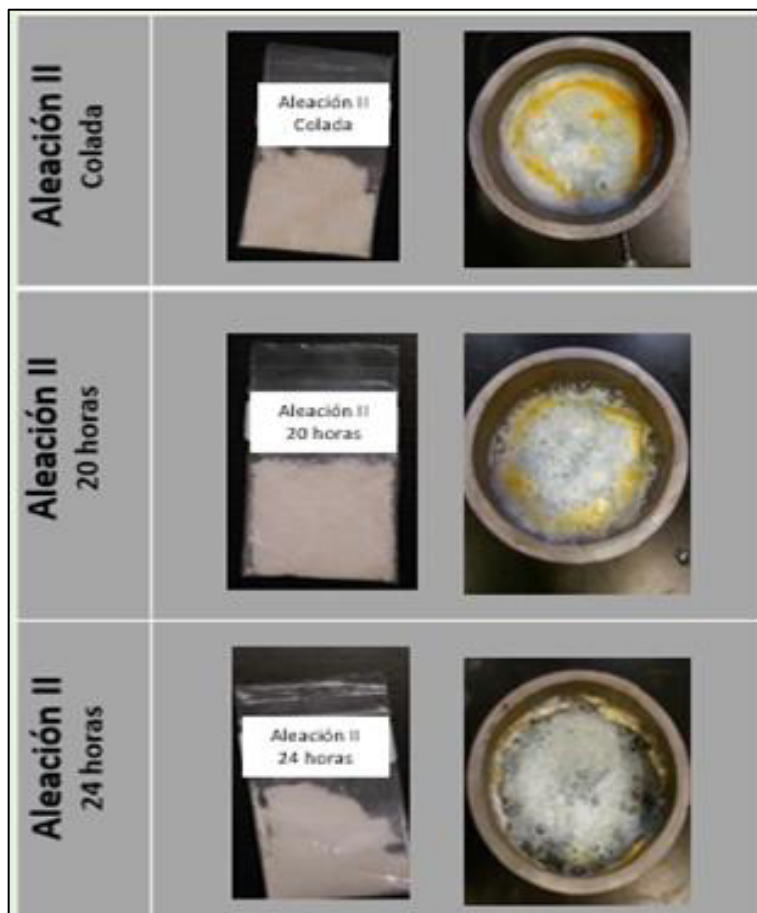
Luego utilizamos la técnica de espectroscopia EDAX' s o EDS (detector de energía dispersiva) para realizar diversos análisis con la final de conocer la distribución de elementos en la superficie. Para ampliar los resultados obtenidos mediante EDAX y valiendo que el software puede ser expandido con esta opción, realizamos un análisis puntual y un mapeo mediante WDS.

Finalmente, utilizamos difracción de rayos X como una técnica para la identificación de fases de las capas de óxidos, en condición de polvos (figura 26). Para ello, se decantó la espuma generada durante los ensayos electroquímicos a consecuencia del consumo del metal (corrosión) en el ánodo de sacrificio. Luego se sometido a altas temperaturas dentro de una mufla a 90°C durante un periodo de 12 horas y pulverizarlo de modo que pudiese ser utilizado para la prueba de difracción de rayos X.

El difractómetro utilizado fue marca PANalytical modelo Empyrean con radiación monocromática  $\text{CuK}\alpha$ , en un intervalo angular de  $(2\theta)$  de 10 a 90°, con un tiempo por paso de 8.67 s, tamaño de paso de 0.01°.



**Figura 26.** Muestras aleación I. Difracción de rayos x



**Figura 27.** Muestras aleación II. Difracción de rayos x



## CAPITULO IV

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 INTRODUCCION

En este capítulo se presentan a detalle los resultados obtenidos en la investigación realizada con base al objetivo planteado, evaluar el comportamiento electroquímico de los ánodos de sacrificio en aleaciones de Al-XMg-XZn.

Asimismo, siguiendo la metodología presentada se discuten los resultados como preámbulo de las conclusiones que se mostraran en el próximo capítulo.

Los resultados incluyen evaluación y simulación termodinámica, análisis químicos, control de los procesos de tratamiento térmico, caracterización del material y por último construcción de las celdas electroquímicas con el fin de medir los potenciales, eficiencia electroquímica y estudio de la morfología de corrosión.

Los estudios microestructurales nosotros los realizamos mediante Microscopía electrónica de barrido MEB, análisis dispersivo de energía de rayos X (EDAX) y

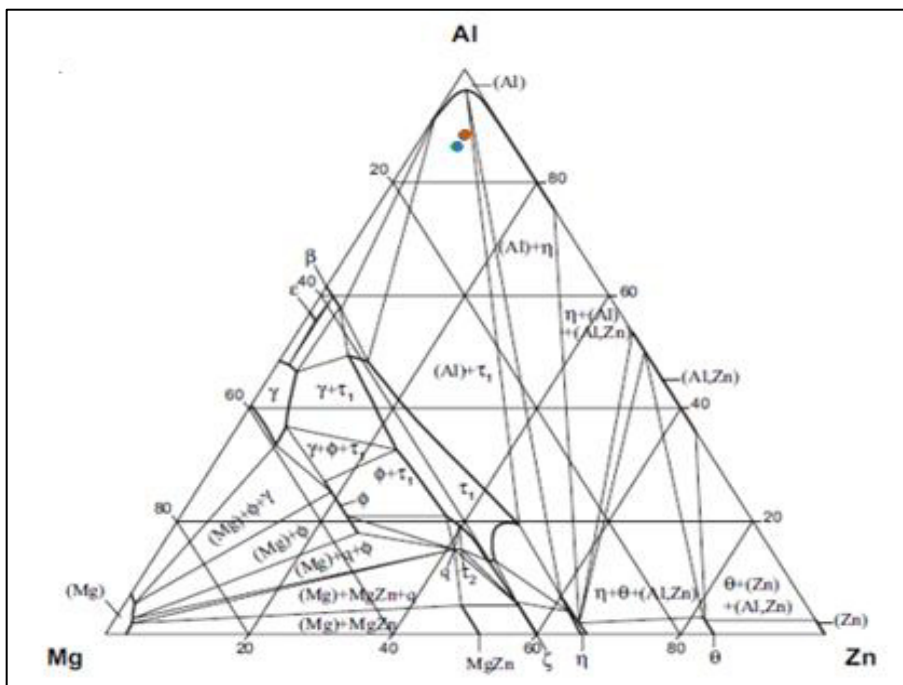
Difracción de Rayos X para la identificación de fases y capa de óxidos que se forman como producto de corrosión.

#### 4.2 ETAPA I: EVOLUCIÓN Y SIMULACIÓN TERMODINÁMICA DE LA ALEACIÓN AL-XMG-XZN

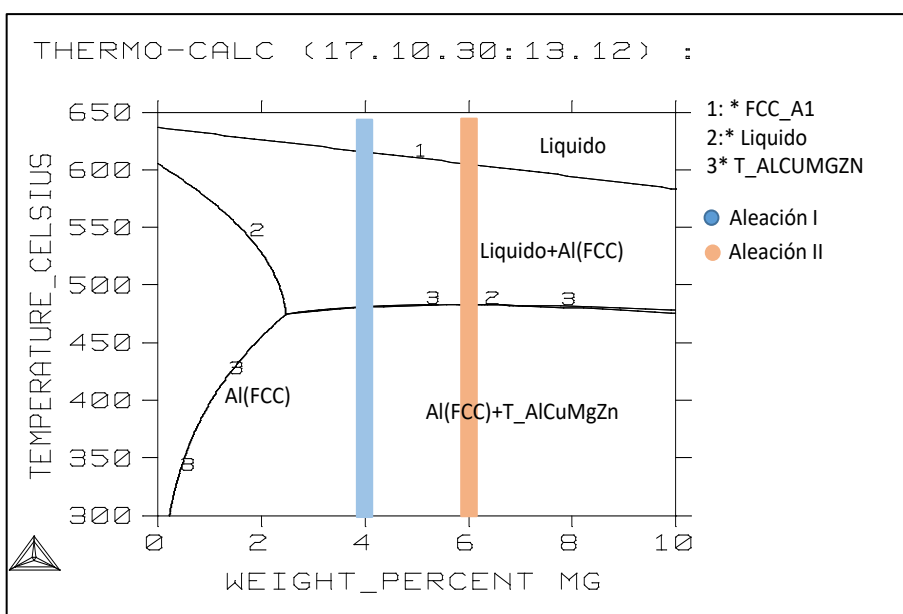
Como se mencionó en el capítulo anterior, se estudió el comportamiento de diferentes propuestas de la aleación Al-XMg-XZn con el apoyo de diagramas termodinámicos y luego fueron simuladas mediante el software de Thermo-Calc Software TCFE Steel/Al-alloys database version 9<sup>26</sup> definiendo los porcentajes de elementos aleantes, tal como se presenta en la tabla 5. En la figura 28 y 29 se señala la ubicación de ambas aleaciones previamente seleccionadas y el diagrama de Thermo-Calc respectivamente.

Elementos	Aleación	
	I ●	II ●
Mg	6 wt. %	4 wt. %
	7.5 at. %	5 at. %
Zn	14 wt. %, 6.5 at. %	
Al	Equilibrio	

**Tabla 5.** Propuestas de las aleaciones



**Figura 28.** Diagrama termodinámico Al-Mg-Zn <sup>15</sup>



**Figura 29.** Diagrama termodinámico. Thermo-Calc Software.

En la figura 29 se muestra una sección vertical correspondiente al porcentaje de Zn el cual es constante representado en el diagrama de fase ternario Al-Mg-Zn, indicando con barras el contenido de Mg para cada aleación.

En base a trabajos previos similares <sup>2,5,7</sup>, tenemos que la base fundamental es ubicarnos en la región del eutéctico ( $\alpha+\tau$ ), además de lograr una fina dispersión del intermetálico  $\tau$ , según algunos investigadores <sup>2,5,6,27</sup> observaron que el efecto del magnesio ayuda a mejorar la capacidad de corriente cuando se tiene hasta 8 at. % Mg.

Siendo entonces la razón, por el cual se establecieron valores de 7.5 at. % (6.293 wt. %) y 5 at. % (4.054 wt. %) Mg respectivamente para cada aleación, en porcentajes menores de 2 at. % la única fase que se logra formar es  $\alpha$ -Al y a contenidos mayores comienza a observarse la presencia de otras fases. En esta investigación buscamos con especial atención el efecto que tiene el intermetálico  $\tau$  ya que es la posible razón de promover una buena activación del ánodo, evitando la formación de la película de óxido, adherente y protector sobre la superficie de la aleación una vez que se encuentre en servicio.

Adicionalmente, estudiaremos la función de posibles precipitados en la matriz  $\alpha$ -Al que puedan llegar a formarse durante el proceso de solidificación y la formación de otros luego de los procesos de tratamiento térmicos, que no se muestran en el diagrama de fase considerando que se encuentran en estado de equilibrio termodinámico.

## **4.3 ETAPA II: FABRICACIÓN DE LOS ÁNODOS**

### **4.3.1 PROCESO DE FUNDICIÓN.**

En esta etapa fabricamos las piezas, a su vez fueron inspeccionadas luego del proceso de fundición con la finalidad de validar y/o verificar que no se presentara porosidad o defecto que pudiesen haberse formado durante la colada del material.

### 4.3.2 ANÁLISIS QUÍMICOS.

Realizamos un análisis químico a las piezas fundidas mediante espectroscopia por emisión de chispa, las tablas 7 y 8 muestra los siguientes resultados:

METODO UTILIZADO		Espectrometría		CONDICIONES AMBIENTALES							
NORMA ASTM E-1251				Temperatura 25.2 °C							
				% Humedad relativa 30							
COMPOSICIÓN QUÍMICA											
Muestra 1		Identificación		Aleación I							
Resultados											
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Pb	Sn	
0,08	0,08	0	0,02	6,293	0	0	14,39	0,034	0,004	<0.0010	
B	Be	Ca	Na	P	Zr	Sb	Sr	Li	V	Co	Al
0,0015	<0.00010	0	<0.00010	0,0012	<0.00001	0,0072	0,0062	-	0,008	<0.00010	79,07

**Tabla 7.** Análisis químico aleación I. Espectrometría de emisión por chispa.

METODO UTILIZADO		Espectrometría		CONDICIONES AMBIENTALES							
NORMA ASTM E-1251				Temperatura 25.2 °C							
				% Humedad relativa 30							
COMPOSICIÓN QUÍMICA											
Muestra 2		Identificación		Aleación II							
Resultados											
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Pb	Sn	
0,09	0,09	0	0,01	4,054	0	0	14,37	0,0039	0,002	<0.0010	
B	Be	Ca	Na	P	Zr	Sb	Sr	Li	V	Co	Al
0,0016	<0.00010	0	0,0002	0,001	<0.00001	0,0049	0,00078	-	0,007	<0.00010	81,33

**Tabla 8.** Análisis químico aleación II. Espectrometría de emisión por chispa.

### 4.4 ETAPA III: CONTROLAR PROCESOS DE TRATAMIENTO TÉRMICOS.

En esta etapa realizamos un tratamiento térmico por recocido a 400 °C a diferentes periodos de tiempos (20h y 24h) seguido por un enfriamiento natural dentro de la mufla hasta alcanzar temperatura ambiente, para promover la fina dispersión de las fases presentes en el material. Principalmente el intermetálico  $\tau$  en la matriz  $\alpha$ -Al, buscando la homogenización en los especímenes ya que es la posible responsable del rompimiento de la capa pasiva, así como la posible segregación de otros luego de los tratamientos térmicos.

Además de alcanzar una posible transformación de las fases inestables que pudieron presentarse durante la solidificación, la distribución de la solución sólida de  $\alpha$ -Al y los intermetálicos son desiguales y la segregación de la composición también suele ocurrir y se pueden mejorar mediante el tratamiento térmico, tal como fue observado en el trabajo por Acer, et al <sup>4</sup>.

Por lo anterior, pudimos definir los parámetros con base a los estudios realizados por Barburcci et al. además con el apoyo de los diagramas ternarios <sup>23</sup>, se muestra el equilibrio entre las fases, quedando demostrado entonces que “la elección de la temperatura de recocido se realizó para aprovechar la rápida cinética a 400 °C de las reacciones que tienen lugar en el estado sólido” [2].

De igual manera, Genescá et al <sup>3</sup>, nos indican para que haya una buena dispersión de la fase  $\tau$  en la matriz se deberán realizar tratamiento térmico a las probetas fundidas tomando ventaja de la rápida cinética, dando como resultado que los ánodos de aluminio aumenten su eficiencia considerablemente <sup>7</sup>.

#### **4.5 ETAPA IV: CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

Para conocer la microestructura de la aleación Al-XMg-XZn se sometió a un proceso de caracterización de las muestras, por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB), para ampliar los resultados obtenidos mediante EDAX' s o EDS realizamos un análisis puntual y un mapeo mediante la técnica WDS.

##### **4.5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

Como se muestra en las figuras 30 y 31 correspondientes a la aleación I y II respectivamente, podemos observar las microestructuras en condición de colada y tratamientos térmicos a diferentes tiempos.

De acuerdo, al diagramas de fase (fig. 29) en función de los porcentajes de elementos aleantes se pudo establecer las posibles fases formadas durante el proceso de solidificación en la región  $\alpha + L$ , la primera fase en crecer fue  $\alpha$ -Al ya que desarrollo un patrón dendrítico y a medida que la solidificación avanzo el líquido que rodeaba la interfase solido/liquido se fue enriqueciendo con soluto (Mg y Zn), a medida que la temperatura bajó se alcanzó la transformación de fase, la fase  $\tau$  ( $Al_2Zn_3Mg_3$ ) y el eutéctico ( $\tau + \alpha$ ) fueron formados, Orozco et al. observo un efecto similar.

Las segundas fases predominantes fueron  $\tau$  ( $Al_2Zn_3Mg_3$ ) y  $\eta$  ( $MgZn_2$ ), la figura 30 y 31 muestra un efecto similar a otras investigaciones <sup>4</sup>, el cual nos da base para determinar las posibles fases presentes en ellas.

Barbucci et al <sup>2</sup> señala que la fase  $\tau$ , es la fase blanca parcialmente dispersa dentro de la fase  $\alpha$  donde el aluminio está presente hasta cierto punto, coincidiendo con los resultados obtenidos presentes en las microestructuras utilizando la técnica de MEB.

En general observamos que, en todas las microestructuras, la morfología presente es dendrítica, contienen solución solida de dendritas  $\alpha$  Al, intermetálicos que precipitan en los límites de grano y en los espacios interdendríticos, así como también pequeños precipitados en la matriz  $\alpha$ -Al.

Después de realizar los tratamientos térmicos a las muestras con el objetivo de promover la fina dispersión del intermetálico  $\tau$ , las fases enriquecidas de Magnesio y Zinc comenzaron a disolverse en la matriz  $\alpha$ -Al y en el límite de grano. Asimismo, pudimos observar que los precipitados tienen formas diferentes, esto puede ser atribuido a que su crecimiento depende de la orientación de la matriz y la estructura cristalina de los intermetálicos Acer, et al <sup>28</sup> encontró resultados similares, a las presentadas en las figuras 30 y 31.

De acuerdo, a lo observado en las microestructuras podemos concluir que ambas aleaciones presentan un patrón similar, aunque para la aleación II con

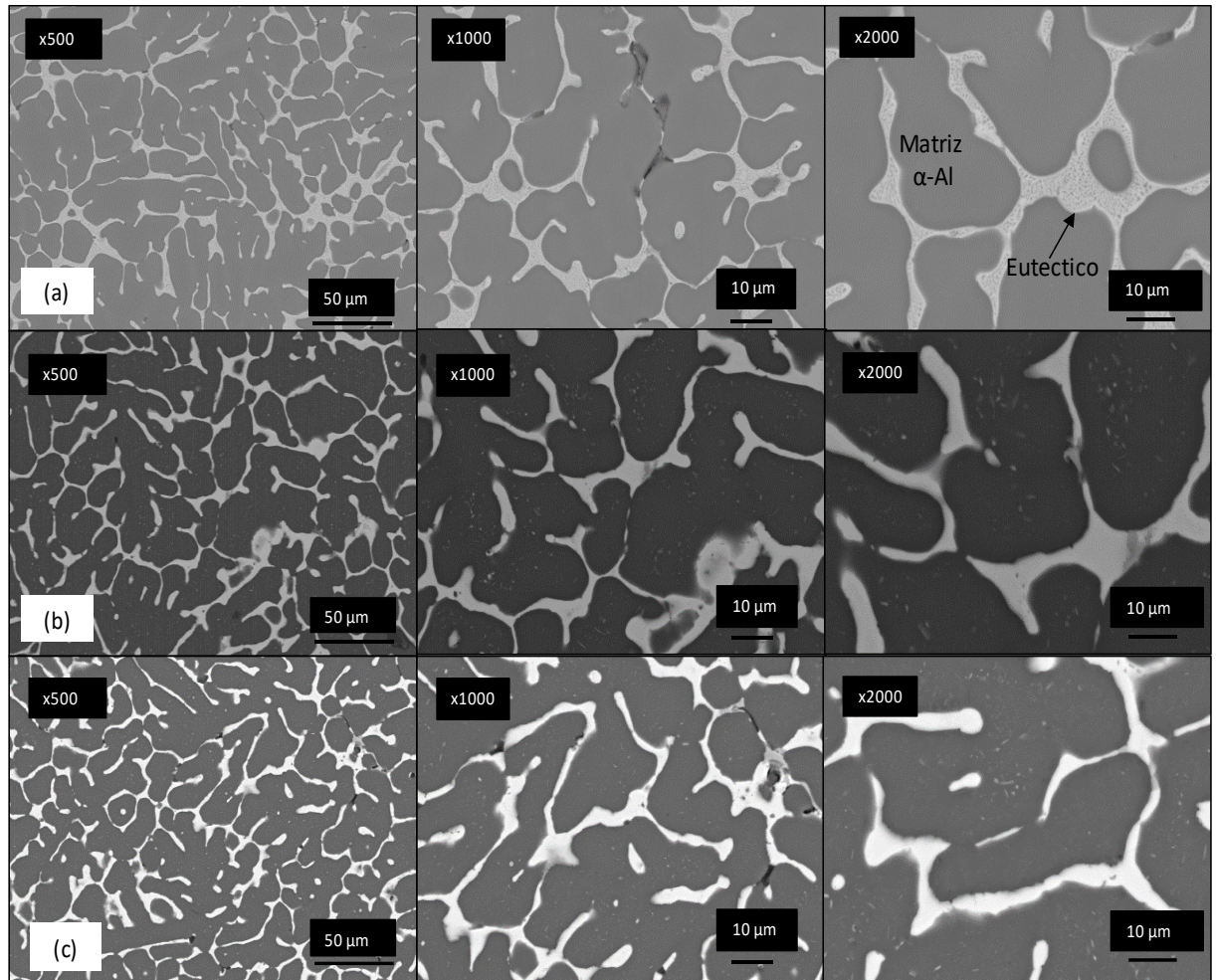
tratamiento térmico de 20 h inferimos un comportamiento peculiar con respecto a las demás microestructuras, por lo que es importante relacionar dicho efecto con los resultados electroquímicos.

Asimismo, se ha reportado en otras investigaciones <sup>2,5,7,9</sup> que cuando se presenta la dispersión de las segundas fases luego de los diferentes tratamientos térmicos obtuvieron en algunos casos aumento en las eficiencias electroquímicas, por lo que se espera obtener resultados similares bajo esta premisa.

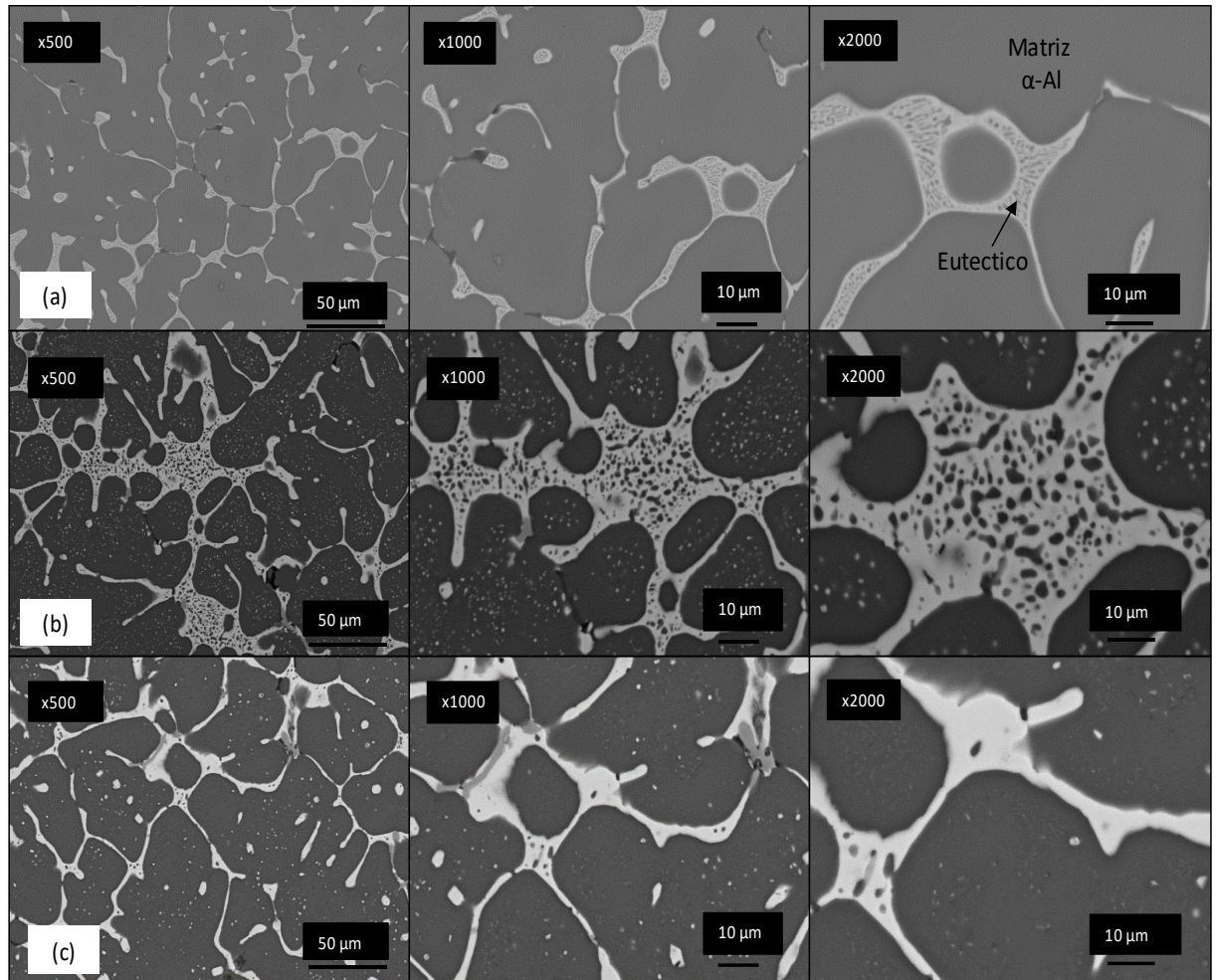
La estructura dendrítica se modificó luego de los tratamientos térmicos, Genesca et al. observaron el mismo efecto y los espaciamentos entre los brazos dendríticos fue menor, adicionalmente en la investigación de Soto et al indicaron que este efecto se le atribuyen al aumento de contenido de magnesio, en la tabla 8 se presenta los resultados para cada caso de las aleaciones de estudio.

Diversos investigadores <sup>2,7,28</sup> observaron en sus análisis microestructurales que los precipitados tenían formas esféricas, poliédricas, placas o filas. Los resultados obtenidos, en los resultados obtenido en las microestructuras la morfología es en forma de hojuela o placa, asimismo el eutéctico mostró filas formadas por partículas esféricas grises.





**Figura 30.** Microestructuras aleación I (a) Colada (b) 20 h (c) 24 h



**Figura 31.** Microestructuras aleación II (a) Colada (b) 20 h (c) 24 h

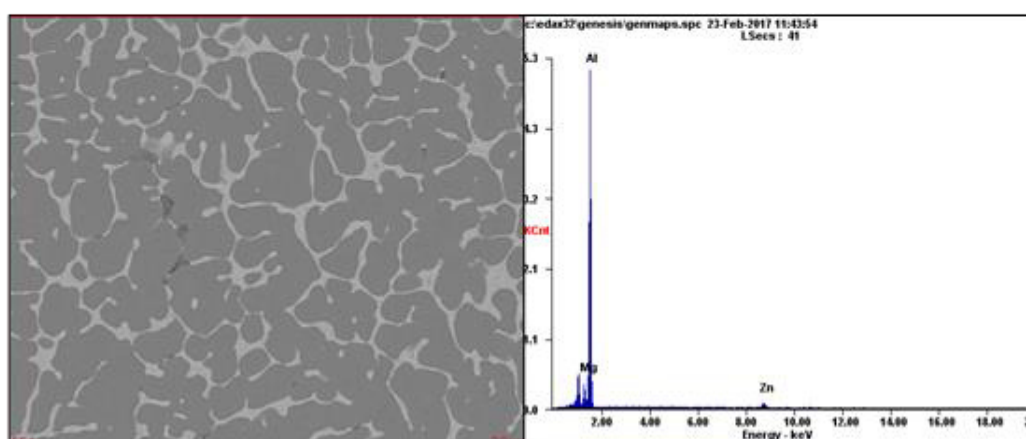
Aleación I		
Colada	20 h	24 h
18.6256 $\mu\text{m}$	20.663 $\mu\text{m}$	14.950 $\mu\text{m}$
Aleación II		
21.175 $\mu\text{m}$	23.1603 $\mu\text{m}$	24.1162 $\mu\text{m}$

**Tabla 8.** Medición de espaciamentos interdendríticos

Con la finalidad de investigar el efecto de la distribución de los elementos (Mg, Zn) presentes en la matriz  $\alpha\text{-Al}$  y la relación que tiene el efecto del intermetálico  $\tau$  en el comportamiento electroquímico realizamos los análisis de EDAX, la composición química está dada a continuación señalando la zona que representa

un microanálisis en cada microestructura. De acuerdo con el análisis, tenemos que las zonas interdendritas fueron enriquecidas de los elementos Zn y Mg, adicionalmente no se encontraron impurezas de otros elementos como agentes contaminantes en la aleación.

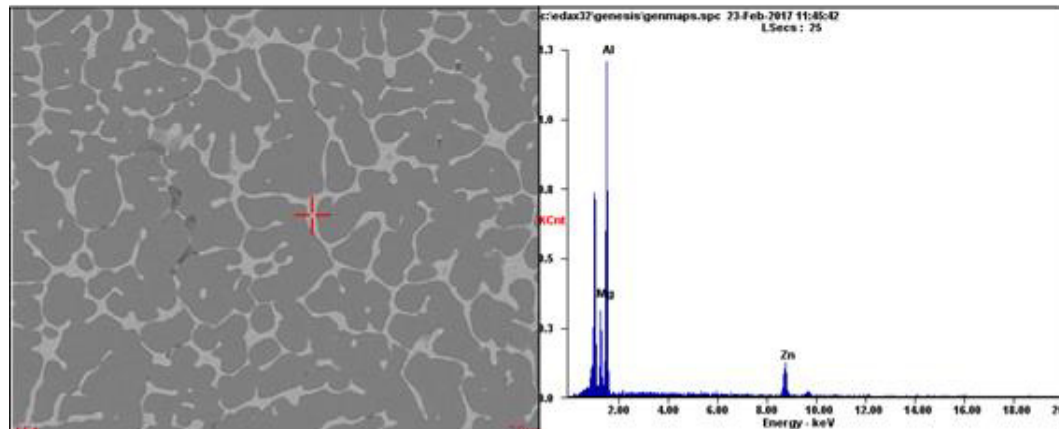
Element	Wt%	At%
MgK	05.87	06.96
AlK	82.03	87.70
ZnK	12.10	05.34
Matrix	Correction	ZAF



**Figura 32** Análisis EDAX. Aleación I Condición colada. (Zona General)

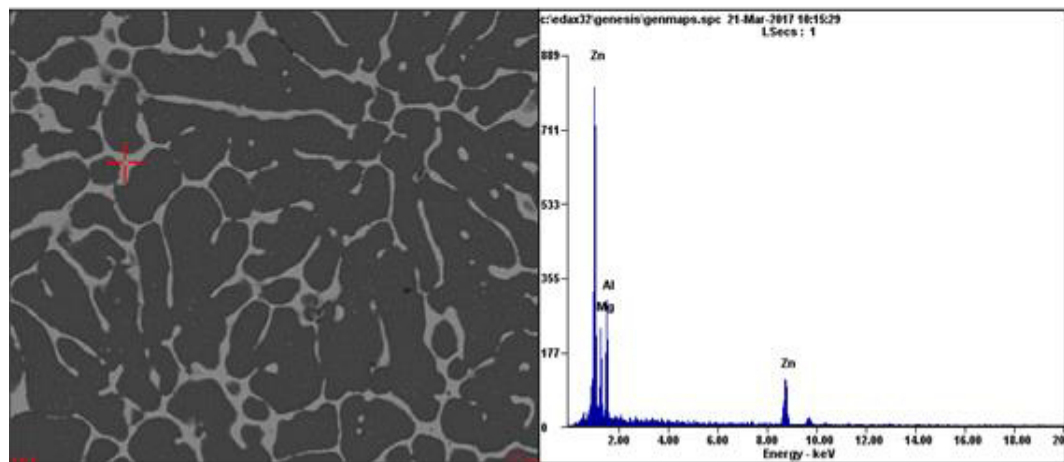


Element	Wt%	At%
MgK	13.55	18.33
AlK	53.34	65.01
ZnK	33.11	16.66
Matrix	Correction	ZAF



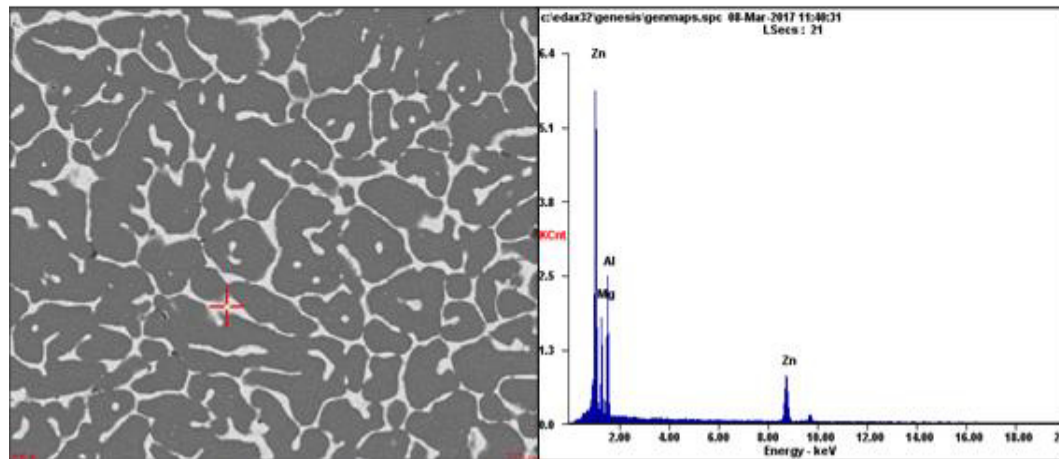
**Figura 33** Análisis EDAX. Aleación I Condición colada. (Zona puntual Eutéctico)

Element	Wt%	At%
MgK	21.30	33.02
AlK	26.33	36.79
ZnK	52.37	30.19
Matrix	Correction	ZAF



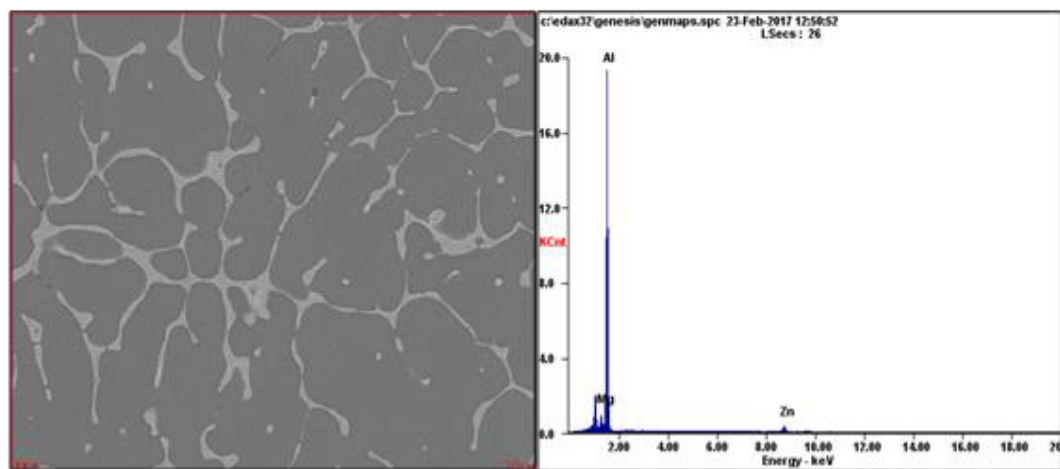
**Figura 34** Análisis EDAX. Aleación II Condición colada

Element	Wt%	At%
MgK	21.85	32.64
AlK	30.28	40.76
ZnK	47.87	26.60
Matrix	Correction	ZAF



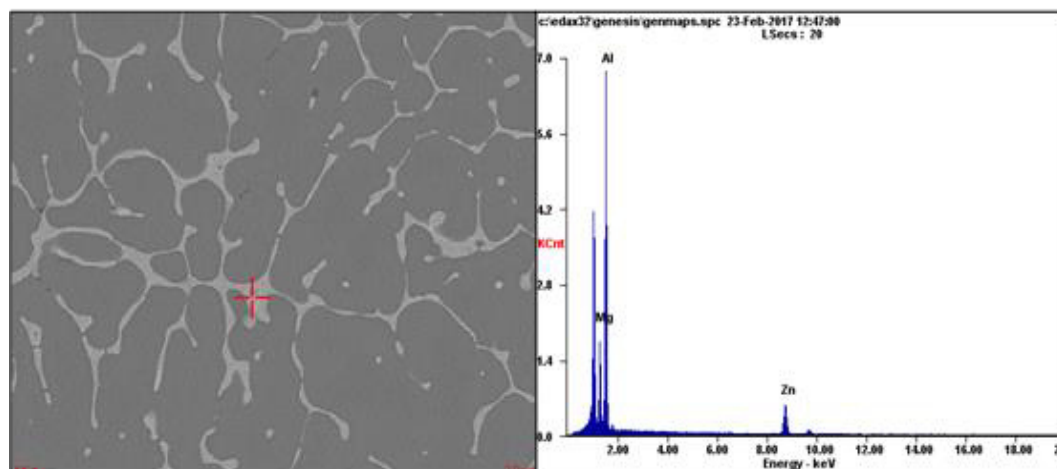
**Figura 35** Análisis EDAX. Aleación I Condición 24 h

Element	Wt%	At%
MgK	04.10	04.89
AlK	83.37	89.55
ZnK	12.53	05.56
Matrix	Correction	ZAF



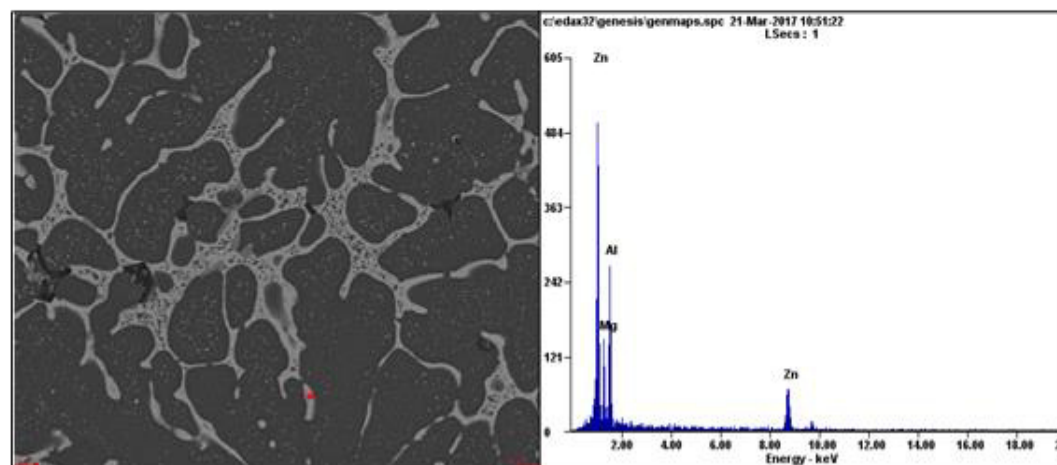
**Figura 36** Análisis EDAX. Aleación II Condición colada. (Zona General)

Element	Wt%	At%
MgK	14.56	19.23
AlK	55.53	66.08
ZnK	29.91	14.69
Matrix	Correction	ZAF



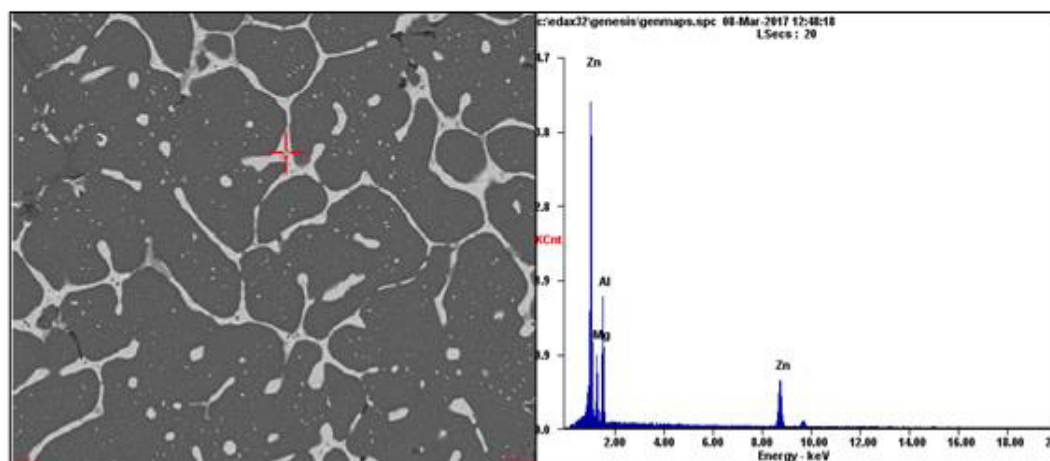
**Figura 37** Análisis EDAX. Aleación II Condición colada. (Zona puntual Eutéctico)

Element	Wt%	At%
MgK	18.53	27.63
AlK	34.47	46.31
ZnK	47.00	26.06
Matrix	Correction	ZAF



**Figura 38** Análisis EDAX. Aleación II Condición 20 h

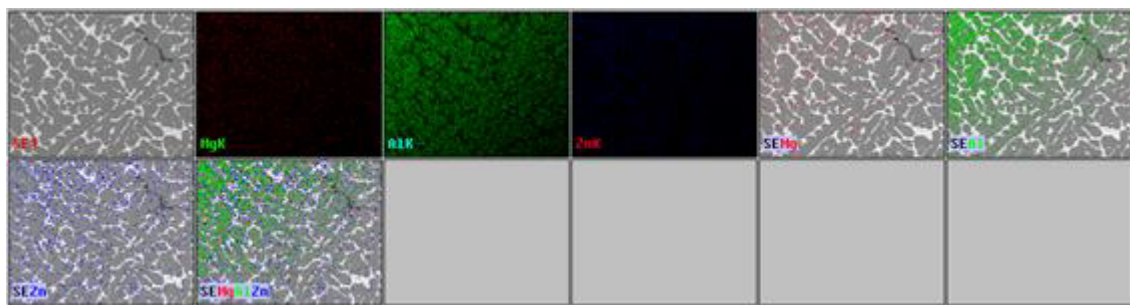
Element	Wt%	At%
MgK	17.35	27.16
AlK	29.84	42.09
ZnK	52.81	30.75
Matrix	Correction	ZAF



**Figura 39** Análisis EDAX. Aleación II Condición 24 h

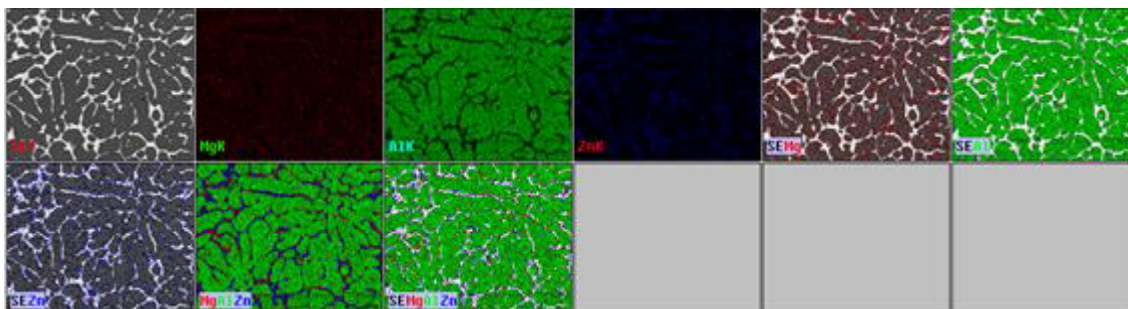
#### 4.5.2 MAPPING POR WDS (MICROANÁLISIS DE RAYOS X DISPERSIVOS EN LONGITUD DE ONDA)

La técnica por WDS la realizamos a todas las muestras en ambas aleaciones con la finalidad de observar la distribución del Zn y Mg principalmente, debido a su mayor resolución y sensibilidad de energía que el EDAX.

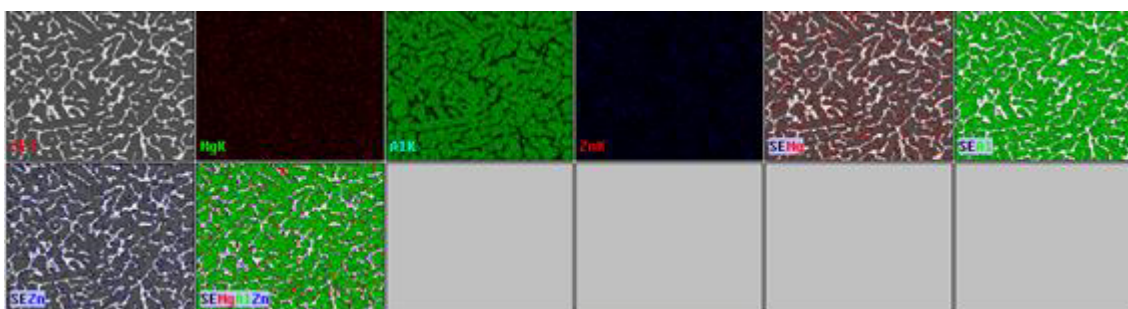


**Figura 40** Mapping. Aleación I condición colada

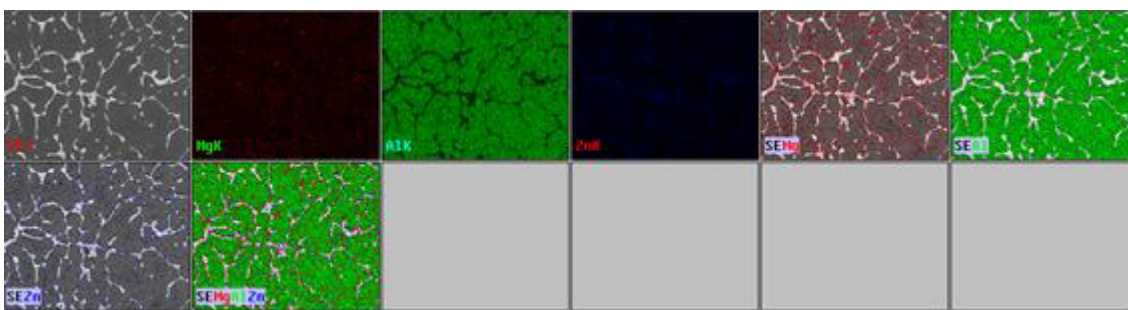




**Figura 41** Mapping. Aleación I condición 20 h

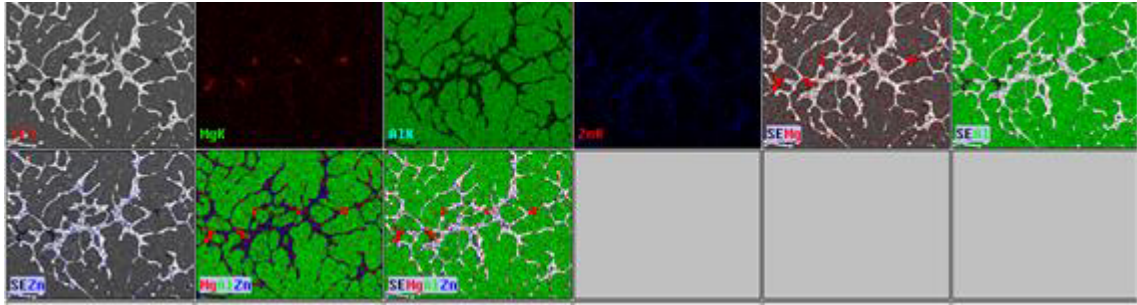


**Figura 42** Mapping. Aleación I condición 24 h

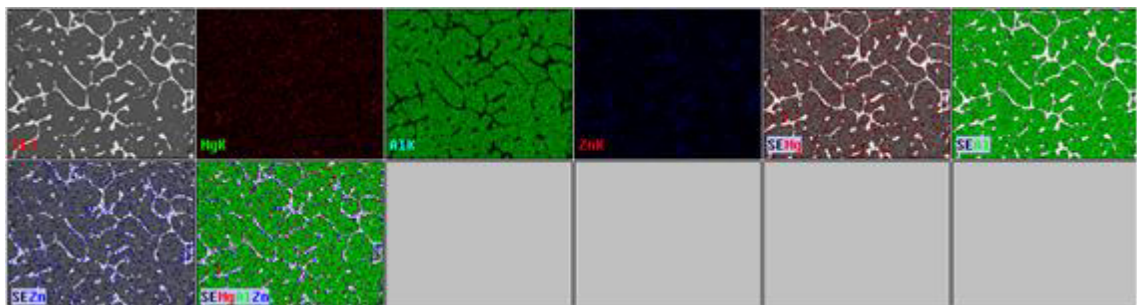


**Figura 43** Mapping. Aleación II condición colada





**Figura 44** Mapping. Aleación II condición 20 h



**Figura 45** Mapping. Aleación II condición 24 h

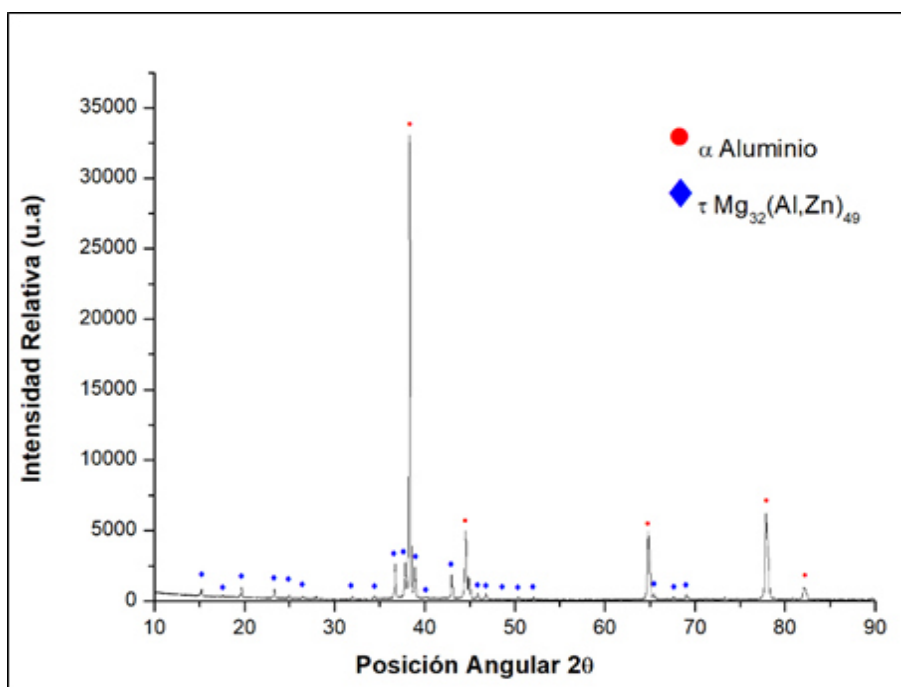
Además, podemos observar la tendencia de la difusión del Zn y Mg de la matriz  $\alpha$ -Al y un correspondiente enriquecimiento tanto en los límites de granos como en la región del eutéctico, en una primera experiencia se ha encontrado que este efecto se evidencia para las dos aleaciones y en especialmente luego de realizar el tratamiento térmico a 20 h, cuando 24 h pudimos observar una posible redistribución en la matriz.

#### 4.5.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

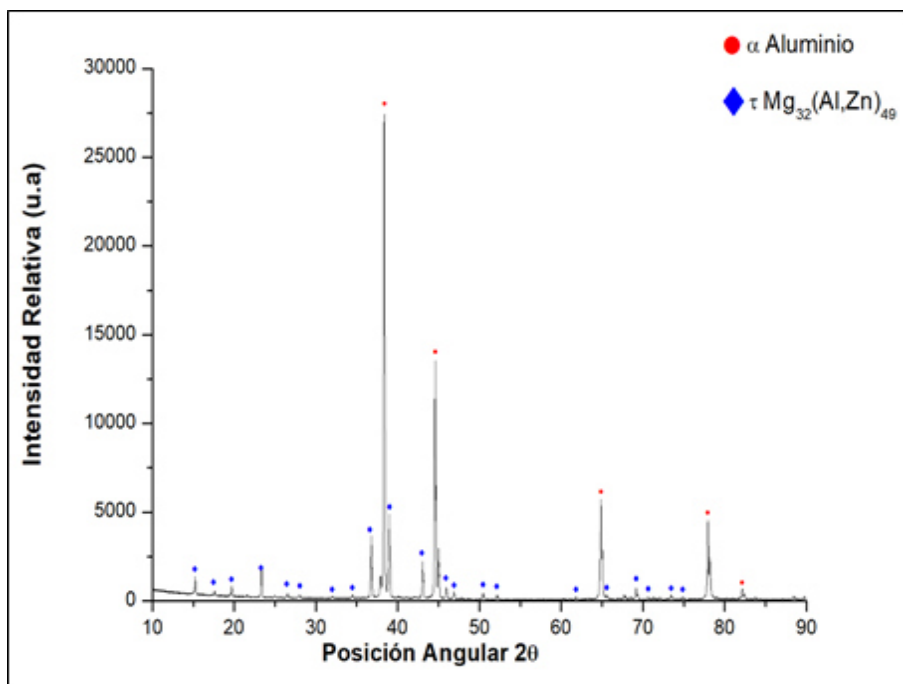
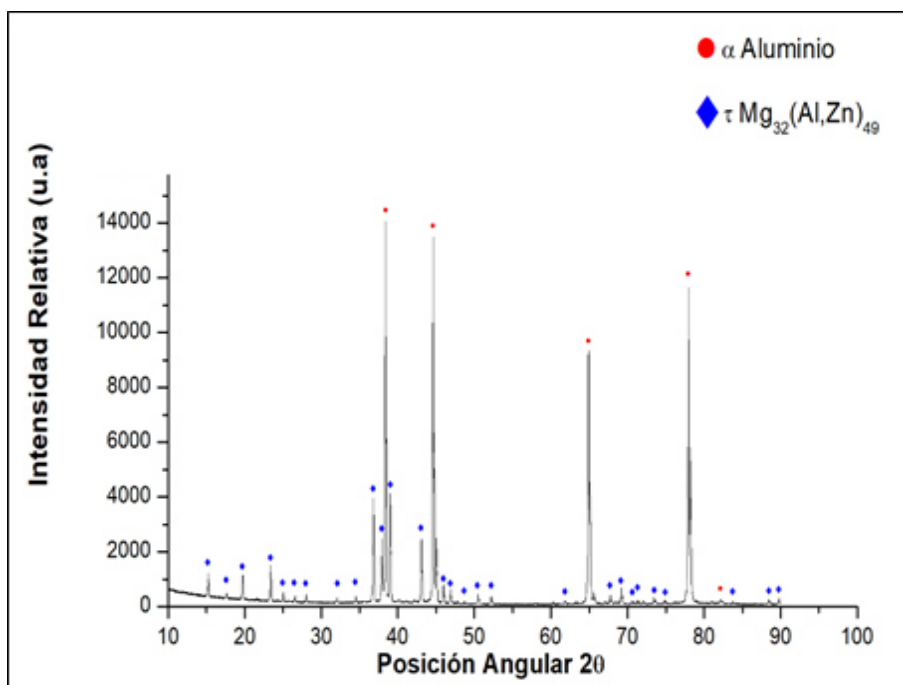
La caracterización para la identificación cualitativa de las fases presente en las aleaciones la realizamos mediante difracción de rayos-X. A continuación, se presentan los patrones de difracción obtenidos para ambas aleaciones y todas sus condiciones colada y luego de los tratamientos térmicos.

Como se puede observar en el difractograma de la aleación I (Al-7.5 at. % Mg-6.5 at. % Zn) presentó las reflexiones características de los picos principales de aluminio correspondiente a la fase  $\alpha$ -Al y picos menores de fases intermedias de la fase  $\tau$   $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$  de acuerdo con las tarjetas JCPDS 00-019-0029 y 00-004-0787 respectivamente.

Para el caso de la aleación II se coincidieron con las reflexiones de las tarjetas JCPDS 98-006-5858 ( $\text{Al}_{33.7561}\text{Mg}_{63.91}\text{Zn}_{63.91}$ ) y JCPDS 00-004-0787 ( $\alpha$ -Al) con el difractograma de la aleación II (Al-5 at. % Mg-6.5 at. % Zn).



**Figura 46** DRX. Aleación I. Condición Colada

**Figura 47** DRX. Aleación I. Condición 20 h**Figura 48** DRX. Aleación I. Condición 24 h

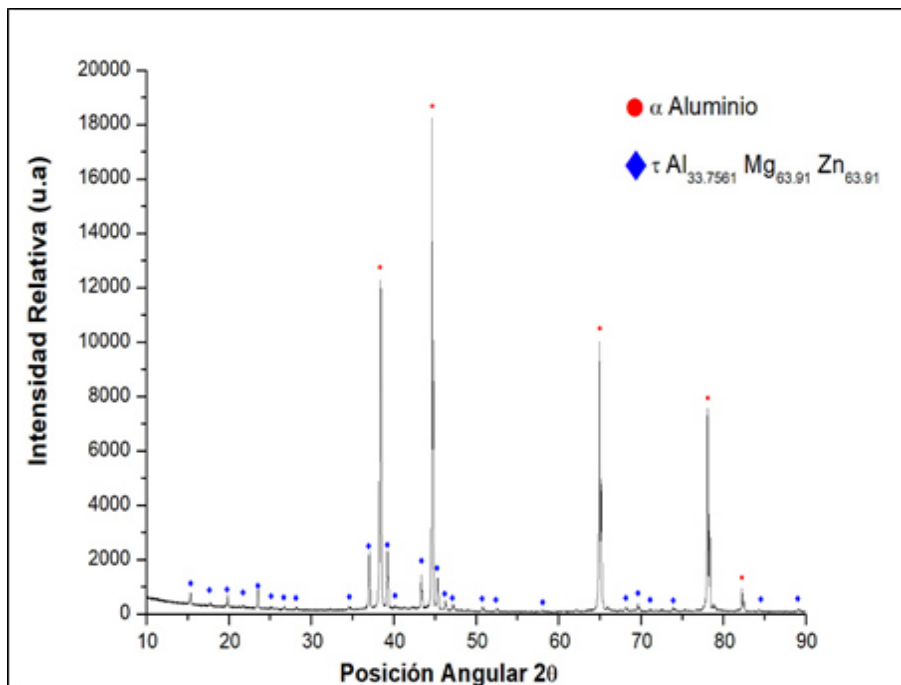


Figura 49 DRX. Aleación II. Condición colada

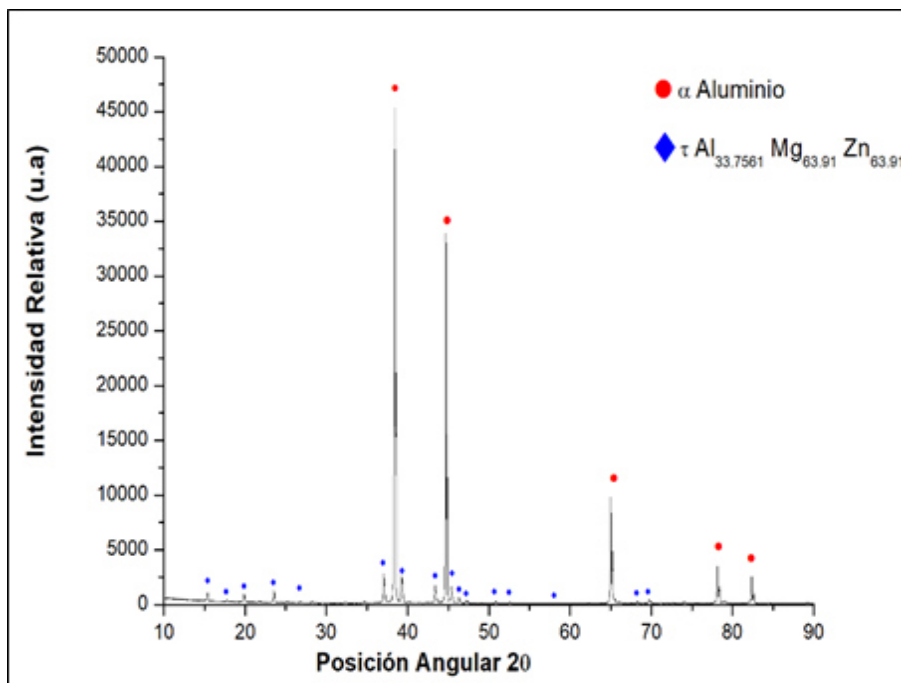


Figura 50 DRX. Aleación II. Condición 20 h

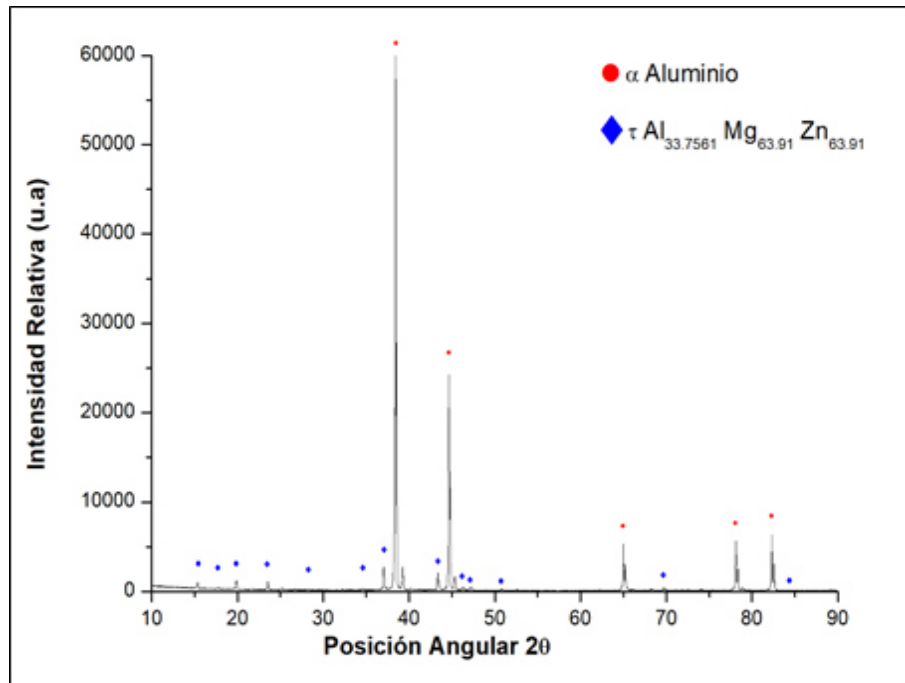


Figura 51 DRX. Aleación II. Condición 24 h

## 4.6 ETAPA V: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ÁNODOS DE SACRIFICIO

### 4.6.1 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

El objetivo de las pruebas electroquímicas para determinar el comportamiento de la aleación Al-XMg-XZn consistió en validar tres principales parámetros que deben poseer los ánodos de sacrificio, descritos de la siguiente manera:

- El potencial a circuito cerrado debe estar entre -1.0 V y -1.1 V vs SCE (-1.0362 y -1.1362 Ag/AgCl) de acuerdo con los estándares internacionales NACE <sup>11</sup> y DNV <sup>12</sup>
- El ánodo debe polarizar al cátodo y mantener su potencial durante los experimentos.

- Los ánodos deben tener una eficiencia electroquímica  $\epsilon$  cercana al valor teórico de los ánodos galvánicos de aluminio aproximadamente  $2,980 \text{ Ah / kg}^{-1}$  para evitar el reemplazo frecuente del ánodo. Además, la norma NACE y DNV establecen valores entre 2300-2700 Ah/kg.

Las investigaciones recientes <sup>10,6,29</sup> dirigidas al desarrollo de ánodos similares a los estudiados en esta investigación, reportaron valores de eficiencias electroquímicas entre 60% y 80% con la agregación de otros elementos que permitieron la activación del ánodo como fue el In, Hg, Li, Ca, Si entre otros.

La tendencia del potencial del ánodo y cátodo (potencial - circuito abierto- circuito cerrado) contra el tiempo fueron medidos con respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl, las muestras fueron inmersas en una solución al 3% NaCl los valores obtenidos están reportados en las figuras 52-53 para la aleación I y las figuras 54-55 para la aleación II.

Para el caso de la medición del potencial del cátodo para ambas aleaciones (I y II) se tomaron para las tres condiciones de los ánodos de sacrificio. Condición 1 corresponde cuando el ánodo esta fundido y cuando presenta tratamiento térmico a 20 h (condición 2) y 24 h (condición 3). (Figura 53 y 55).

Tal como observamos en los resultados reportados en las gráficas (figuras 52 y 53 para la aleación I y figuras 54 y 55 para la aleación II) los valores se mantuvieron dentro del rango esperado para este tipo de aleación de aluminio de acuerdo a los parámetros establecidos anteriormente cumpliendo con los estándares internacionales NACE <sup>11</sup> y DNV <sup>12</sup>, aunque podemos notar en la aleación II para 20 h de tratamiento térmico el potencial es más negativo, una de las posibles causas de este fenómeno podría ser la distribución no uniforme del magnesio o zinc sobre la superficie del ánodo.

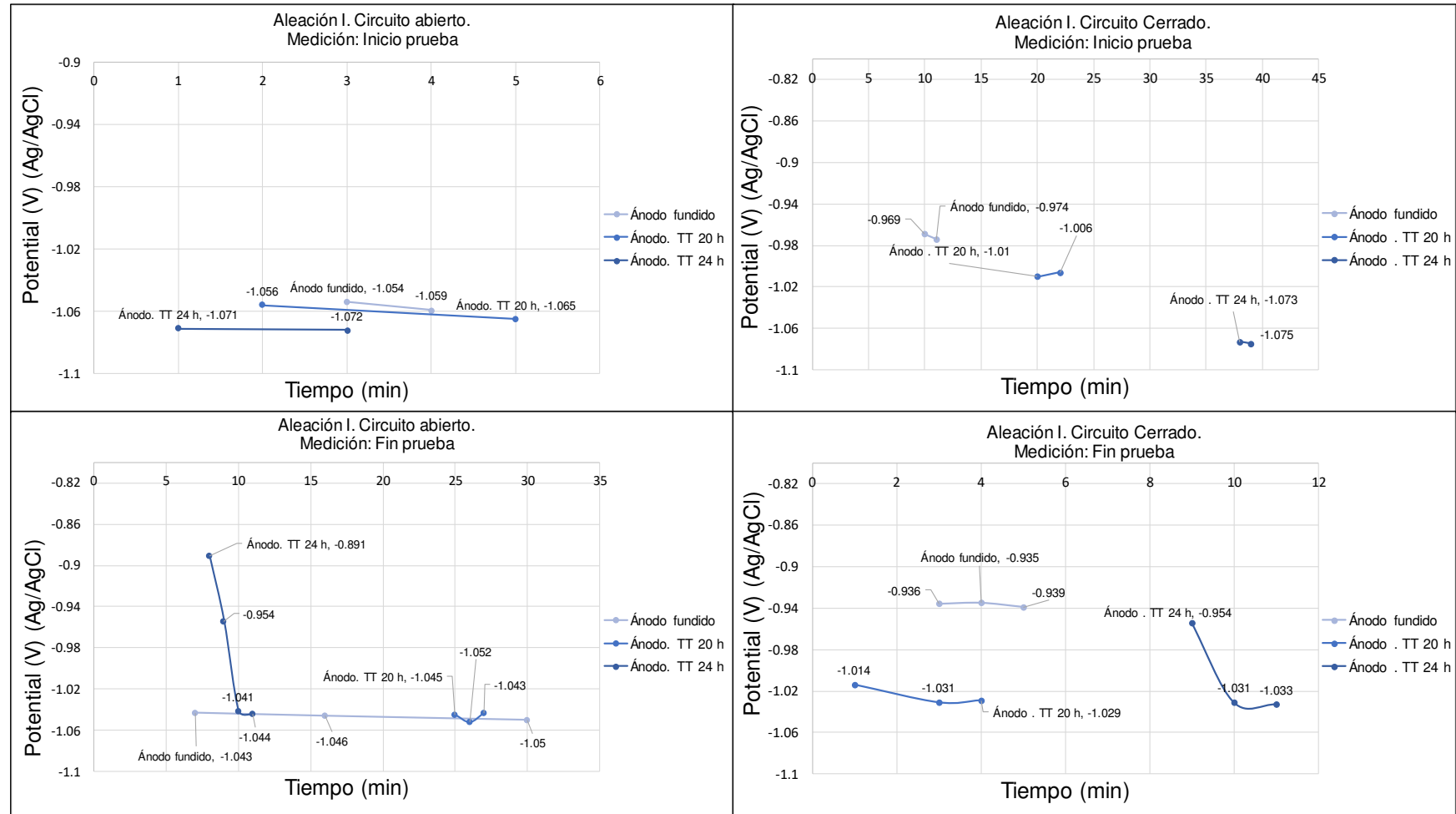


Figura 52. Medición de potencial ánodo. Aleación I





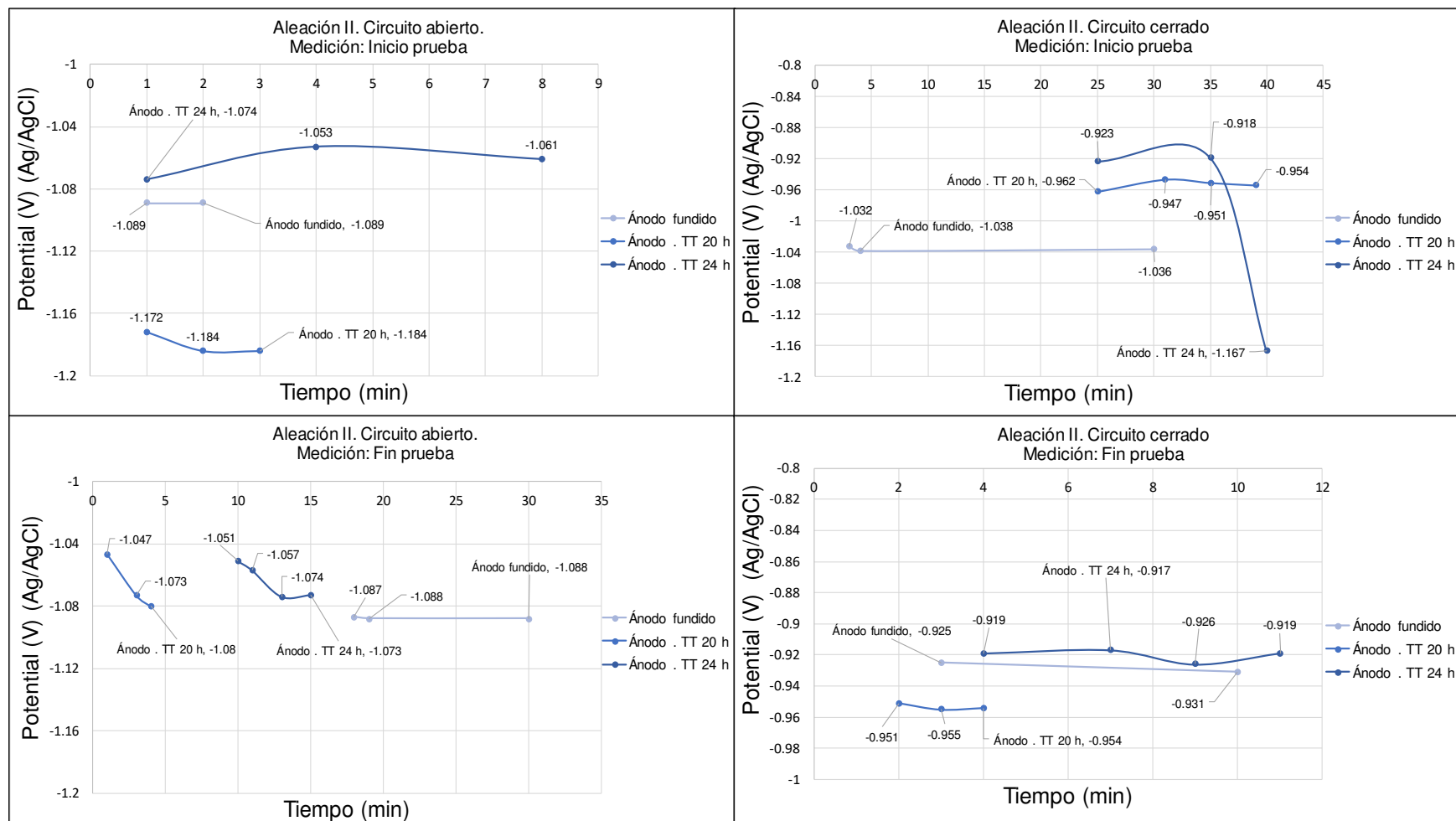


Figura 54. Medición de potencial ánodo. Aleación II

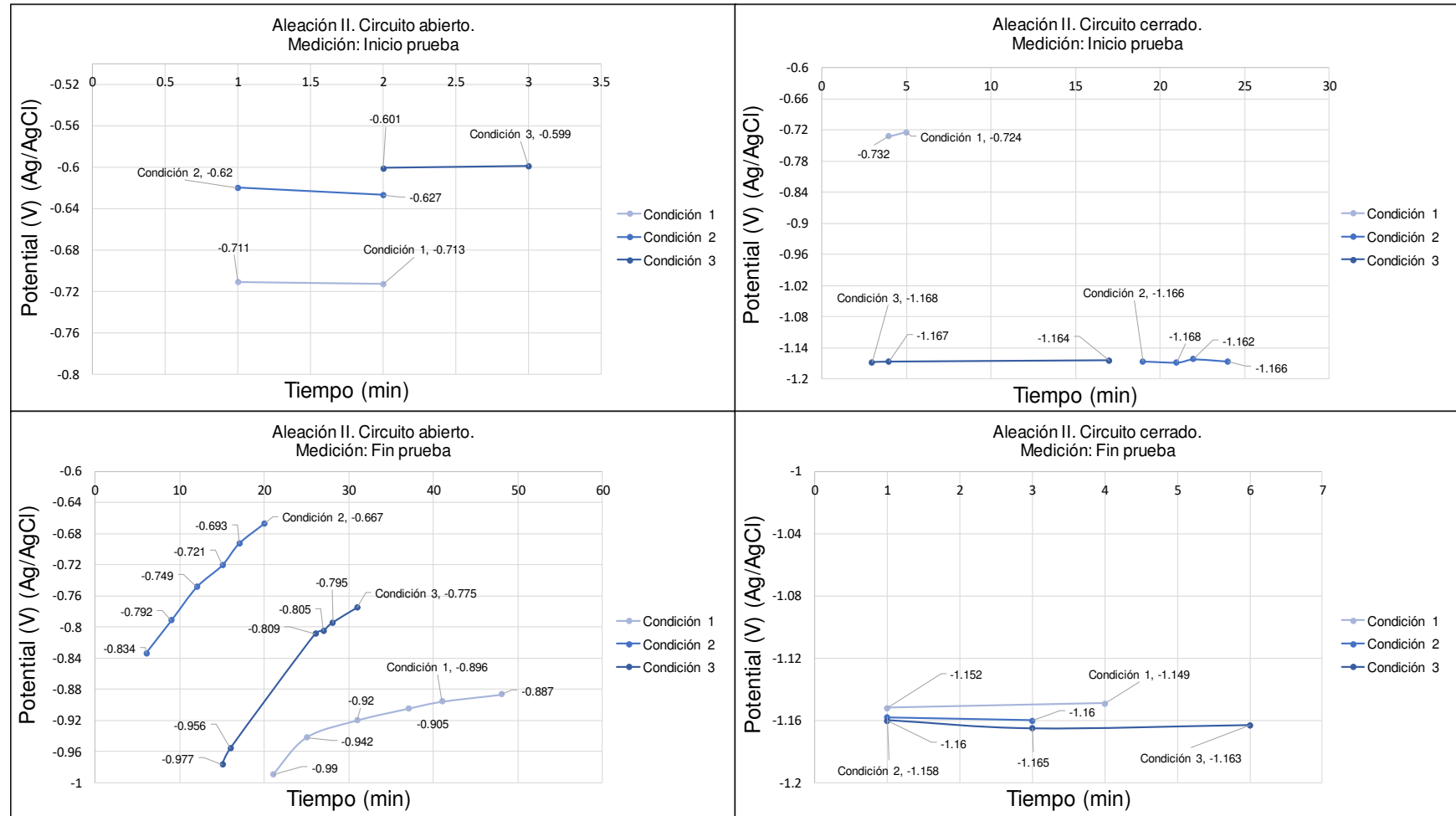
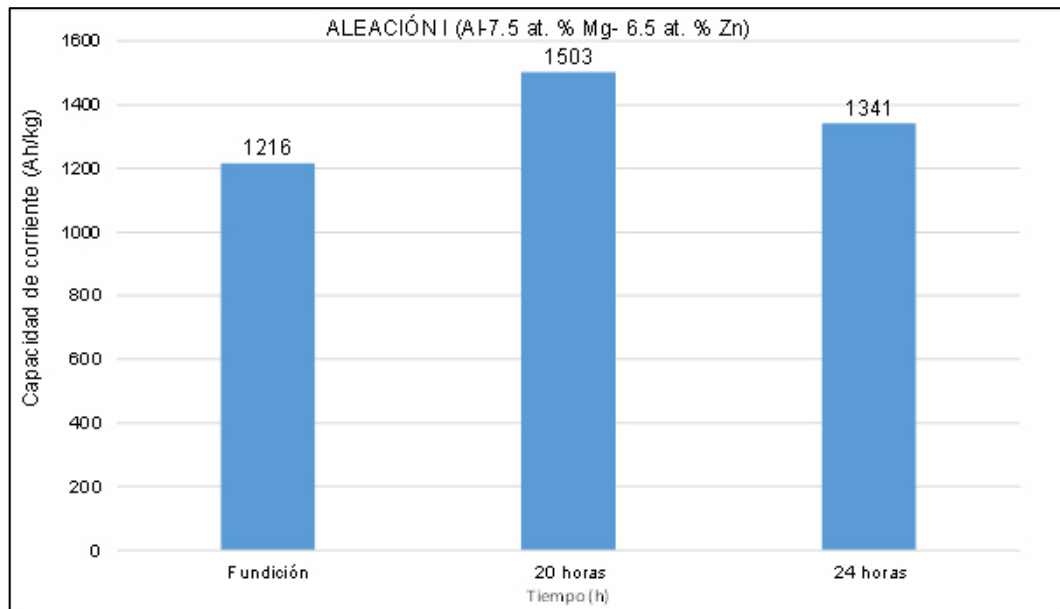


Figura 55. Medición de potencial cátodo. Aleación II

Además, los valores del potencial a circuito cerrado para ambas aleaciones alcanzaron los valores establecidos, podemos notar que el ánodo alcanza a polarizar al cátodo manteniéndose durante la prueba, cumpliendo con los dos principales parámetros descritos anteriormente basados en las normas internacionales.

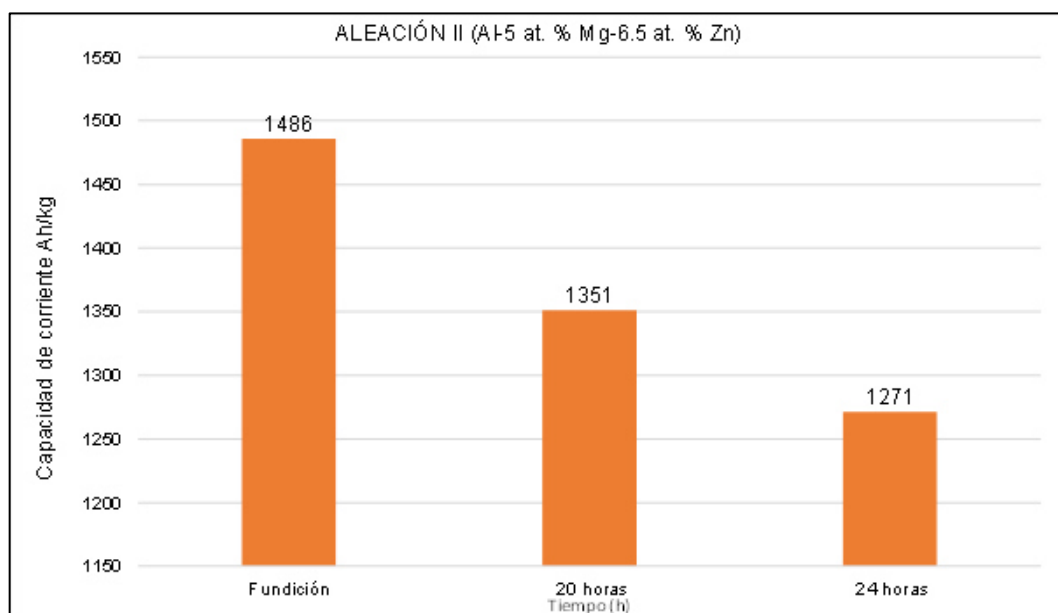
La eficiencia calculada  $\epsilon$  para cada aleación se presenta en la figura 56 y 57. En base con lo establecido por Talavera et al <sup>30</sup>. un potencial activo en circuito cerrado es deseable porque un potencial relativamente noble podría indicar presencia de pasivación <sup>30</sup>. Obteniendo entonces valores deseables para las aleaciones en estudio.

Para el caso de la aleación I (Al-7.5 at. % Mg- 6.5 at. % Zn), muestra un incremento en la eficiencia farádica electroquímica luego de los tratamientos térmicos (figura. 56) con respecto al ánodo en la condición de colada, probablemente debido a la buena distribución de la fase  $\tau$  en la matriz  $\alpha$ -Al pudiendo ser el posible responsable de la degradación de la capa pasiva, tal como menciono anteriormente.



**Figura 56.** Eficiencia farádica electroquímica. Aleación I. Medida (Ah/kg)

La aleación II (Al-5 at. % Mg-6.5 at. % Zn) a diferencia de la aleación I la eficiencia farádica electroquímica decae luego de los tratamientos térmicos (figura 57), estos resultados confirman lo observado por Juguang et al. En su estudio este efecto se puede suponer a que los precipitados en el interior del grano eran demasiados pequeños para ser activados y la película pasiva que se forma en la superficie del ánodo es de mayor tamaño al de las partículas precipitadas, impidiendo con esto la ruptura de la película de óxido.



**Figura 57.** Eficiencia farádica electroquímica. Aleación II. Medida (ah/kg)

Tal como se puede observar en los resultados, los ánodos para ambas aleaciones cumplieron con el criterio de potencial según las normas antes mencionadas, sin embargo, estos mostraron una eficiencia electroquímica moderada, en la tabla 10 se presentan los resultados en porcentaje de la eficiencia electroquímica con respecto al valor teórico de 2,980 Ah/kg.

Muestra	Capacidad (Ah /kg)	Eficiencia %
T1	1216	41
T2	1503	50
T3	1341	45
T4	1486	50
T5	1351	45
T6	1271	43

Nota: Aleación I. T1 (fundida) T2 (TT 20 h) T3 (TT 24h)  
Aleación II. T4 (fundida) T5 (TT 20 h) T6 (TT 24h)

**Tabla 10.** Eficiencia electroquímica de las aleaciones en estudio.

En el apéndice IV se ve a detalle los valores calculados para todos los posibles casos para el cálculo de la eficiencia, además del calculado respecto al valor teórico para los ánodos galvánicos de aluminio, en función de la norma NACE y DNV (valores en 2300-2700 Ah/kg) y por último con la eficiencia calculada para cada aleación.

Una de las principales razones relacionada a la formación de la capa de óxido sobre la superficie de estos ánodos es debido a que el aluminio puro se caracteriza por la formación de una película fina formada por aire compuesta de óxido de Al hidratado, cuando este es sumergido en soluciones con alto contenido de iones reactivos, como es el caso de esta investigación en iones de cloruro, la disolución de la película pasiva puede iniciar la disolución localizada del metal en sitios activos. Debido a este fenómeno es la razón por la que se agregaron los elementos (Mg y Zn), que podrían ser capaces de generar un crecimiento uniforme de la película de óxido sobre la superficie del ánodo.

Según diversos investigadores <sup>5,29</sup> reportan que cuando la disolución del ánodo es uniforme este tiende a ser beneficioso aumentando con ello su eficiencia. Por otra parte, el efecto de las reacciones catódicas secundarias producidas por el contenido de Fe y Cu, productos de corrosión sobre la superficie y pérdida debido a corrosión por picadura o micro-celdas podría llegar a reducir la eficiencia del ánodo.

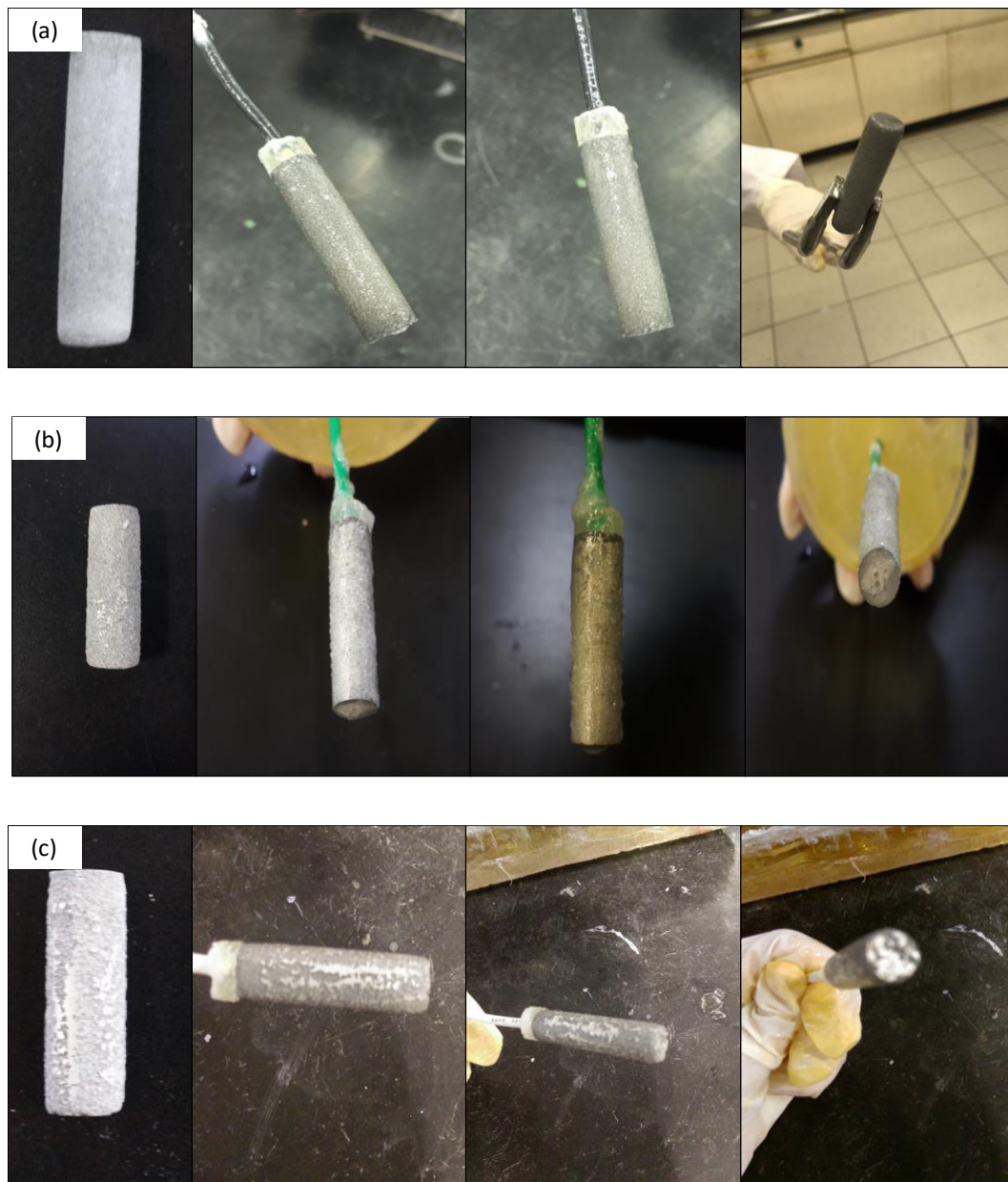
Salinas et al. en su trabajo de investigación explican que las aleaciones de Al-Zn, el Zn tiende a ser rechazado en las zonas interdendríticas o límite de grano,

favoreciendo a la iniciación y propagación de eventos de corrosión galvánica y por picaduras, siendo entonces una de las posibles razones de bajas eficiencias ya que se puede asumir que el Zn pudo haberse segregado en los límites de grano.

Por último, una de las posibles razones de bajas eficiencias también puede ser atribuido al hecho que no se logró una fina dispersión del intermetálico o de los posibles precipitados que pudieron formarse durante el proceso de solidificación de los ánodos en estado no estable, para el caso de la aleación II se muestra que los ánodos no fueron capaces de romper con la capa pasiva o podría ser atribuido a una distribución aleatoria de pares galvánicos sobre la superficie generando la presencia anódica y catódica impidiendo el mecanismo de corrosión uniforme contralado principalmente por una reacción catódica en algunas zonas.

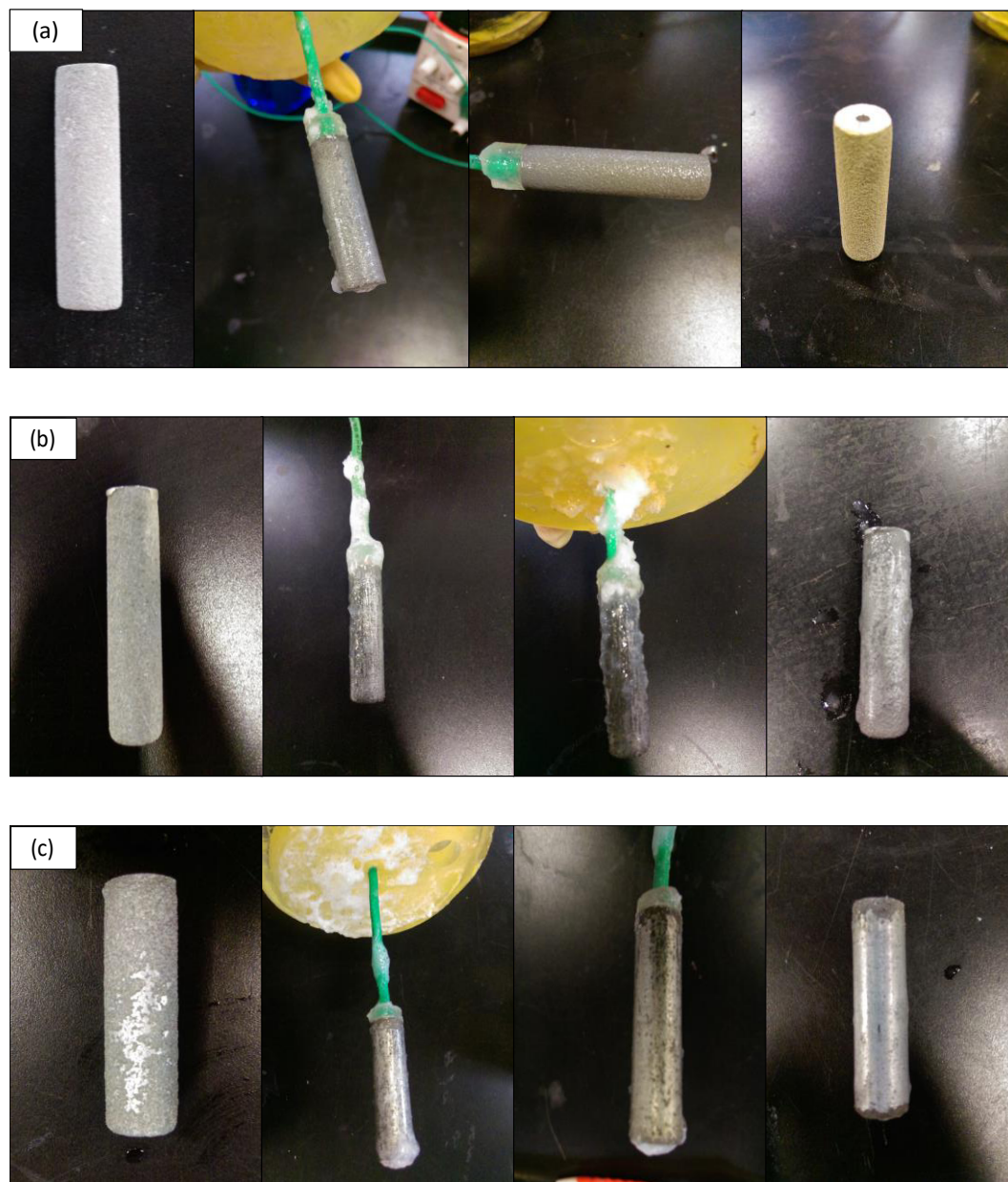
#### **4.6.2 CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN**

Las películas de producto de corrosión son un factor importante en el proceso de corrosión, debido a la influencia que tiene la capa de óxido formada sobre la superficie, es importante validar el parámetro de la morfología de corrosión formado, con la finalidad de relacionarla con el comportamiento electroquímico. En la figura 58 y 59 se puede observar los ánodos de sacrificio luego de las pruebas electroquímicas.



**Figura 58.** Ánodos después de la prueba electroquímica Aleación I (a) fundida (b) 20 h  
(c) 24h

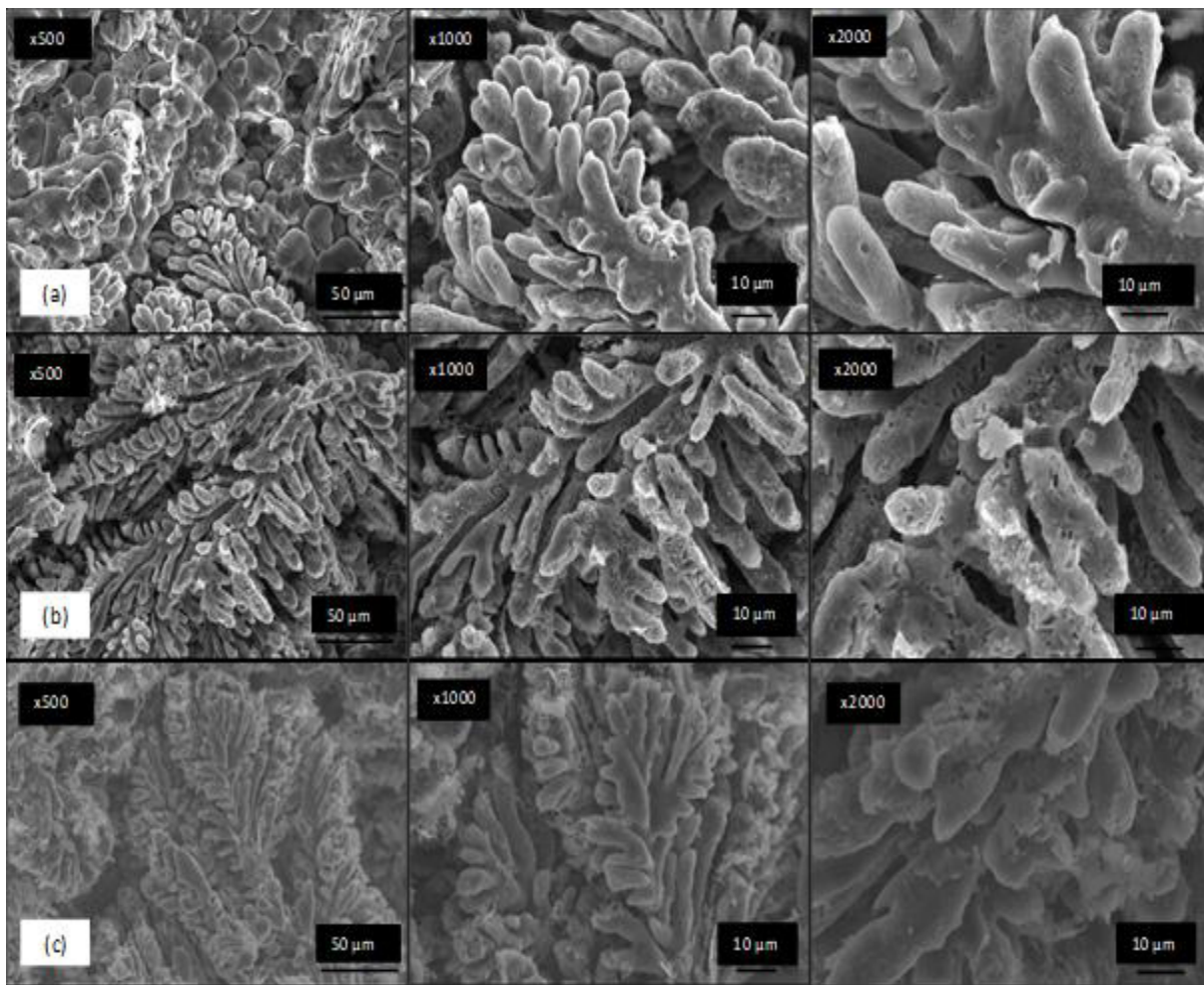




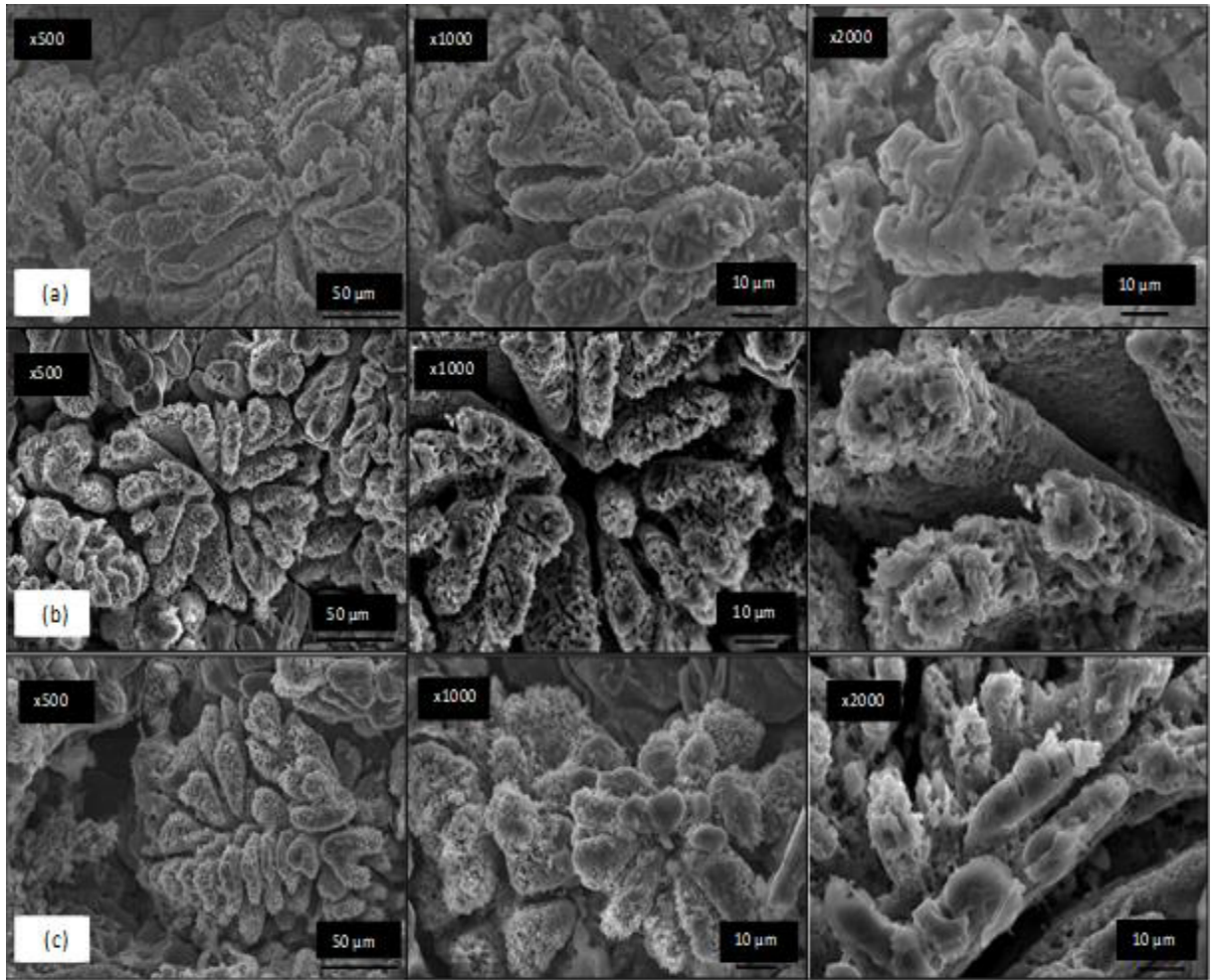
**Figura 59.** Ánodos después de la prueba electroquímica Aleación II (d) fundida (e) 20 h (f) 24h.

Mediante el uso de la técnica de MEB y EDAX nosotros realizamos el análisis a las muestras expuestas en la solución 3% NaCl a temperatura ambiente. Esto para observar la morfología de los productos de corrosión.





**Figura 60.** Morfología de corrosión aleación I. (a) colada (b) 20 h (c) 24h



**Figura 61.** Morfología de corrosión Aleación II. (a) colada (b) 20 h (c) 24h

De acuerdo con las imágenes 60 y 61 podemos observar el agotamiento de las regiones interdendríticas, dendritas semi corroídas y con picaduras muestran que los ánodos han sido activados parcialmente pero no perfectamente.

El comportamiento observado en la morfología microestructural de los ánodos de sacrificios para ambas aleaciones en relación con los resultados de las eficiencias electroquímicas concuerda con lo señalado por algunos autores, como Suarez et al <sup>6</sup>, Genescá et al <sup>7</sup> y Junguang et al <sup>29</sup> quienes encontraron que la forma y tamaño de los precipitados en la aleación tiene un gran impacto en el comportamiento electroquímico.

Junguang et al <sup>29</sup> explican que los ánodos con precipitados en forma como bastoncillo (rod-like) tienden a corroerse fácilmente a lo largo del límite de grano, resultando bajas eficiencias de corriente causada por la pérdida de grano, en comparación con los ánodos con precipitados esféricos, discos o bastoncillo (discal o blocky) tienen una alta eficiencia de corriente e incluso morfología.

La figura 60 y 61 presenta las características superficiales de las muestras corroídas. Para la aleación I, en condición de colocada la corrosión es interdendrítico y para los casos de tratamientos térmico corrosión por picadura.

Para el caso de la aleación II, a las diferentes condiciones se presenta corrosión por picadura e interdendrítica, siendo la posible causa de la disminución de la eficiencia de corriente, debido a la estabilización de película de óxido considerada la principal razón de los resultados obtenidos.

Suarez et al <sup>6</sup> observaron que la eficiencia electroquímica comienza a incrementar a medida que el contenido del magnesio aumenta, además de obtener precipitados esféricos  $\tau$  en la matriz  $\alpha$ -Al.

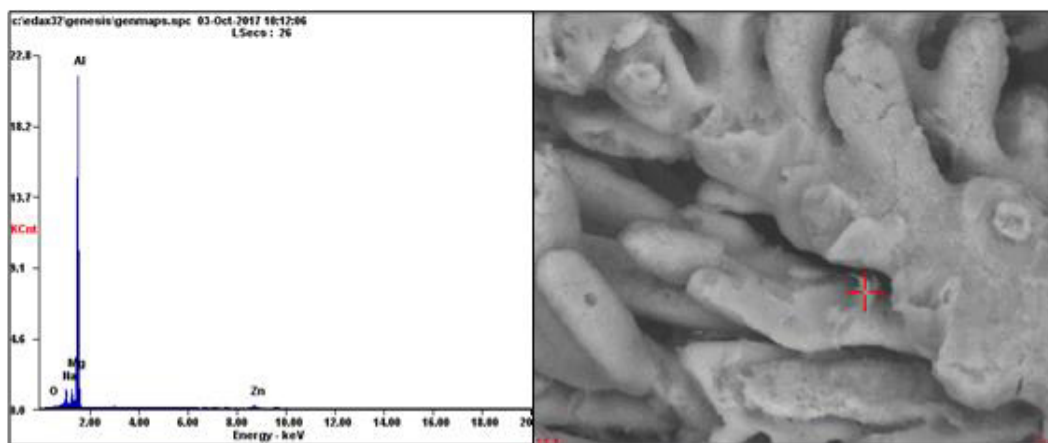
Además de la corrosión localizada en algunas zonas de los ánodos, otra razón para la pérdida de la eficiencia del ánodo es la pérdida mecánica, es decir, el desprendimiento físico del metal del ánodo. La baja capacidad de corriente (Ah/kg) puede estar relacionada con la separación de las regiones ricas en el ánodo <sup>32</sup>.

Asimismo, tenemos que las bajas eficiencias podrían ser debido a los electrones liberados durante las pruebas electroquímicas, generando reacciones catódicas locales en el ánodo con el posible aumento de porcentaje de algún elemento o elemento contaminante, tal como se puede observar en las figuras 60 y 61 de la aleación I y II respectivamente la presencia de corrosión por picadura en las dendritas.

El análisis de EDAX para la aleación I se presenta en la figura 62, se muestra la presencia de Oxígeno, Sodio, Magnesio y Zinc, asimismo vemos un posible

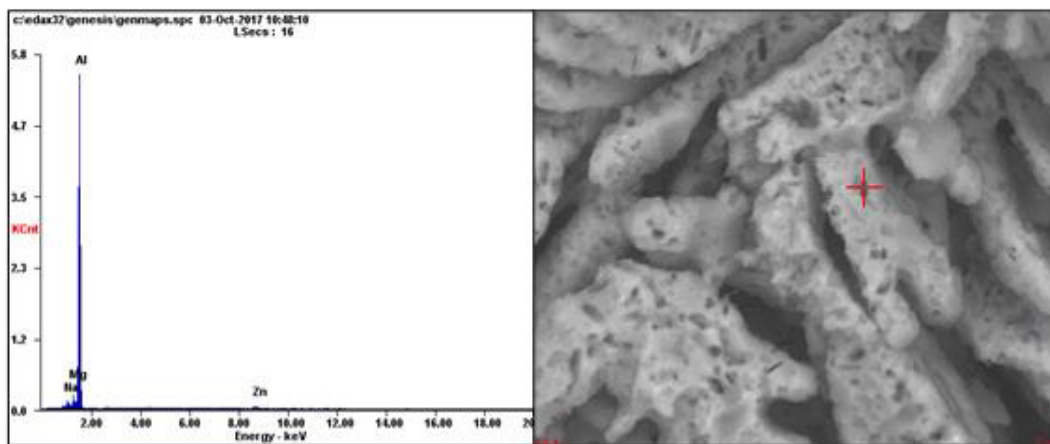
agotamiento de los elementos aleantes Zn y Mg, además de la presencia de oxígeno razón por la que asumimos que se presenta la formación de óxido de aluminio representado la capa pasivamente sobre la superficie del ánodo.

Element	Wt%	At%
OK	00.98	01.70
NaK	02.96	03.58
MgK	03.41	03.89
AlK	85.08	87.61
ZnK	07.57	03.22
Matrix	Correction	ZAF



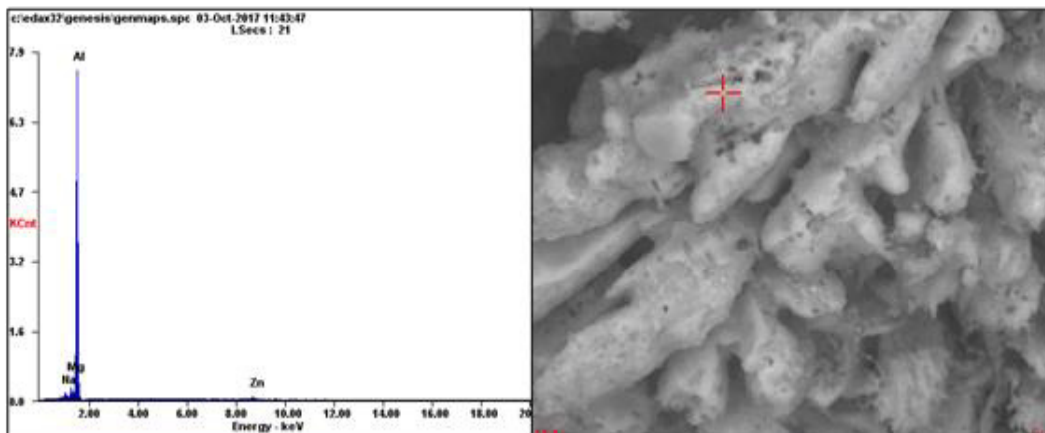
(a)

Element	Wt%	At%
OK	00.65	01.12
NaK	02.91	03.46
MgK	03.72	04.19
AlK	87.93	89.23
ZnK	04.79	02.01
Matrix	Correction	ZAF



(b)

Element	Wt%	At%
OK	00.92	01.60
NaK	01.75	02.12
MgK	02.94	03.35
AlK	87.39	89.95
ZnK	07.00	02.97
Matrix	Correction	ZAF



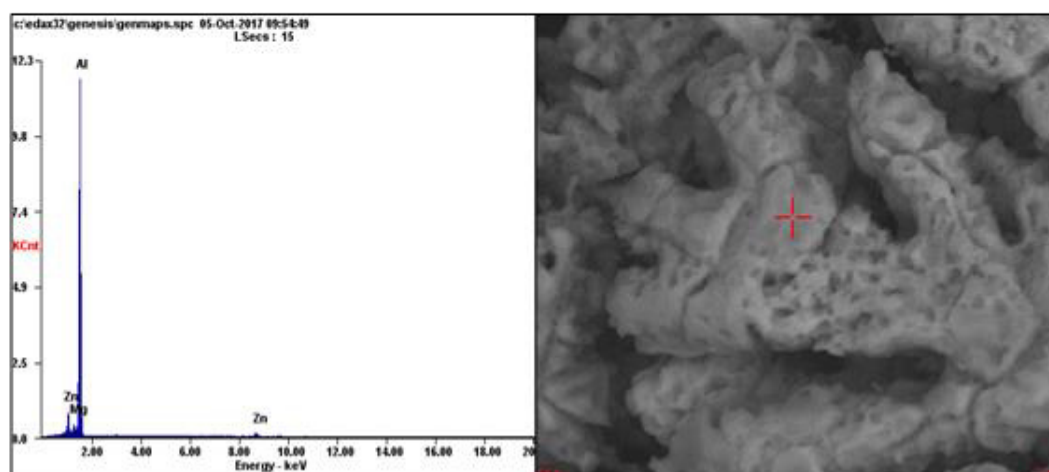
(c)

**Figura 62** EDAX. Aleación I. (a) colada (b) 20 h (c) 24h



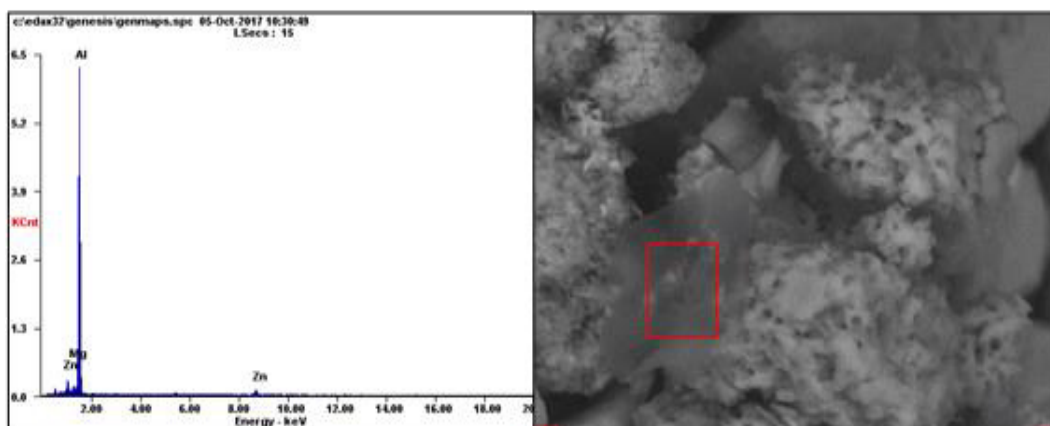
En la figura 63 se presenta el análisis de EDAX para la aleación II, representando los elementos que se encontraban sobre la superficie de los ánodos, tal como se presentó en aleación I se observa el bajo porcentaje en peso (%wt) de los elementos Mg y Zn, estos resultados se verificarán mediante la técnica de difracción de rayos X, con la finalidad de determinar los productos de corrosión que se formaron durante las pruebas electroquímicas.

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>MgK</i>	03.33	03.85
<i>AlK</i>	89.03	92.86
<i>ZnK</i>	07.64	03.29
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



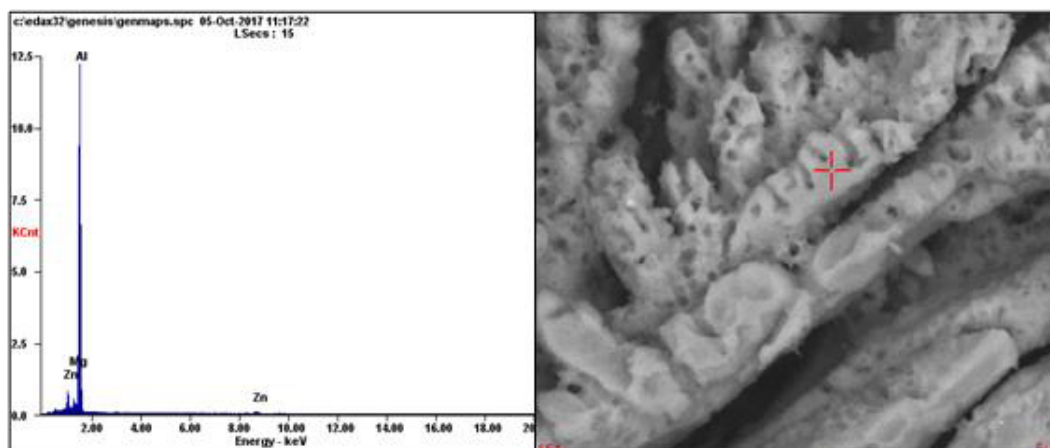
(a)

Element	Wt%	At%
OK	16.24	25.08
NaK	03.54	03.81
MgK	01.70	01.72
AlK	71.54	65.51
ClK	01.40	00.98
CaK	01.75	01.08
CrK	03.82	01.81
Matrix	Correction	ZAF



(b)

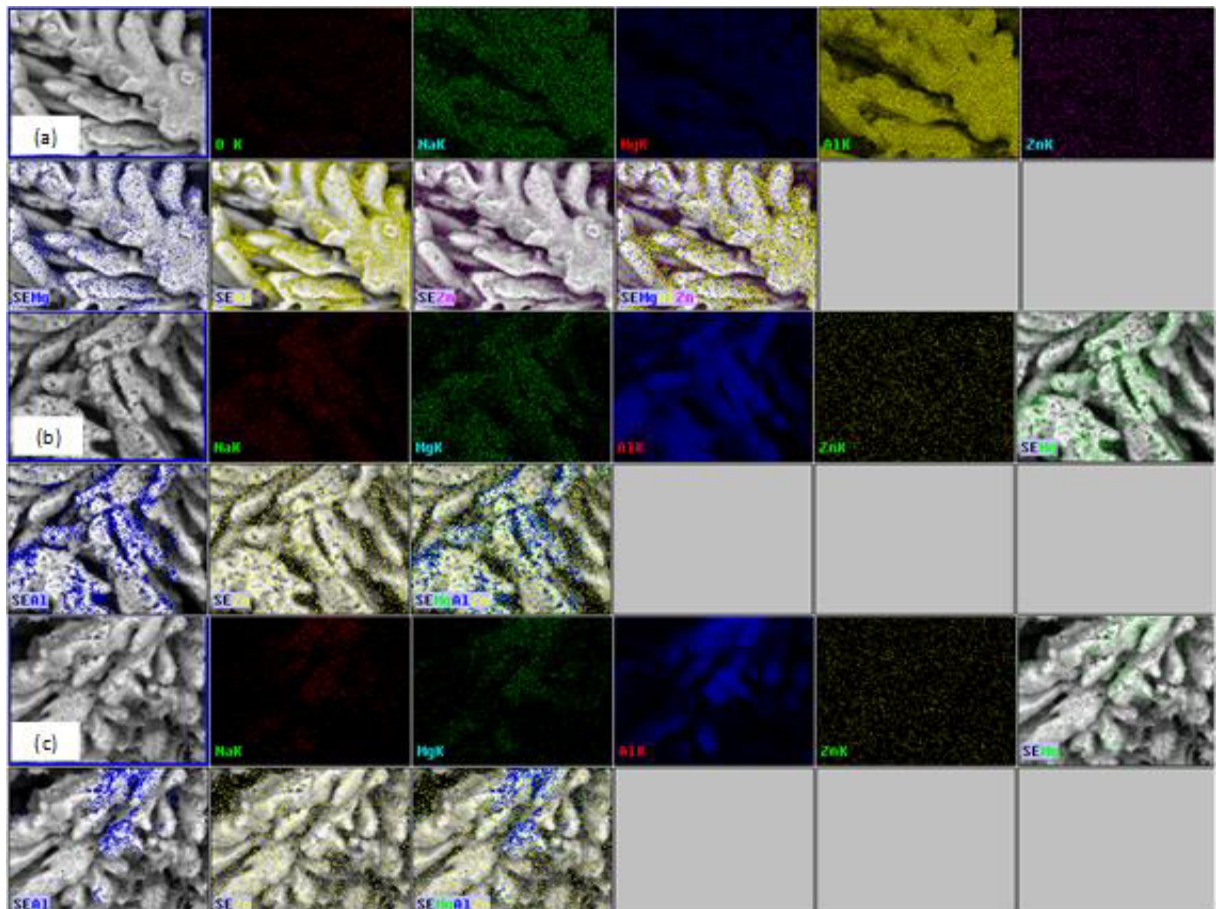
Element	Wt%	At%
MgK	02.57	02.92
AlK	92.71	95.08
ZnK	04.72	02.00
Matrix	Correction	ZAF



(c)

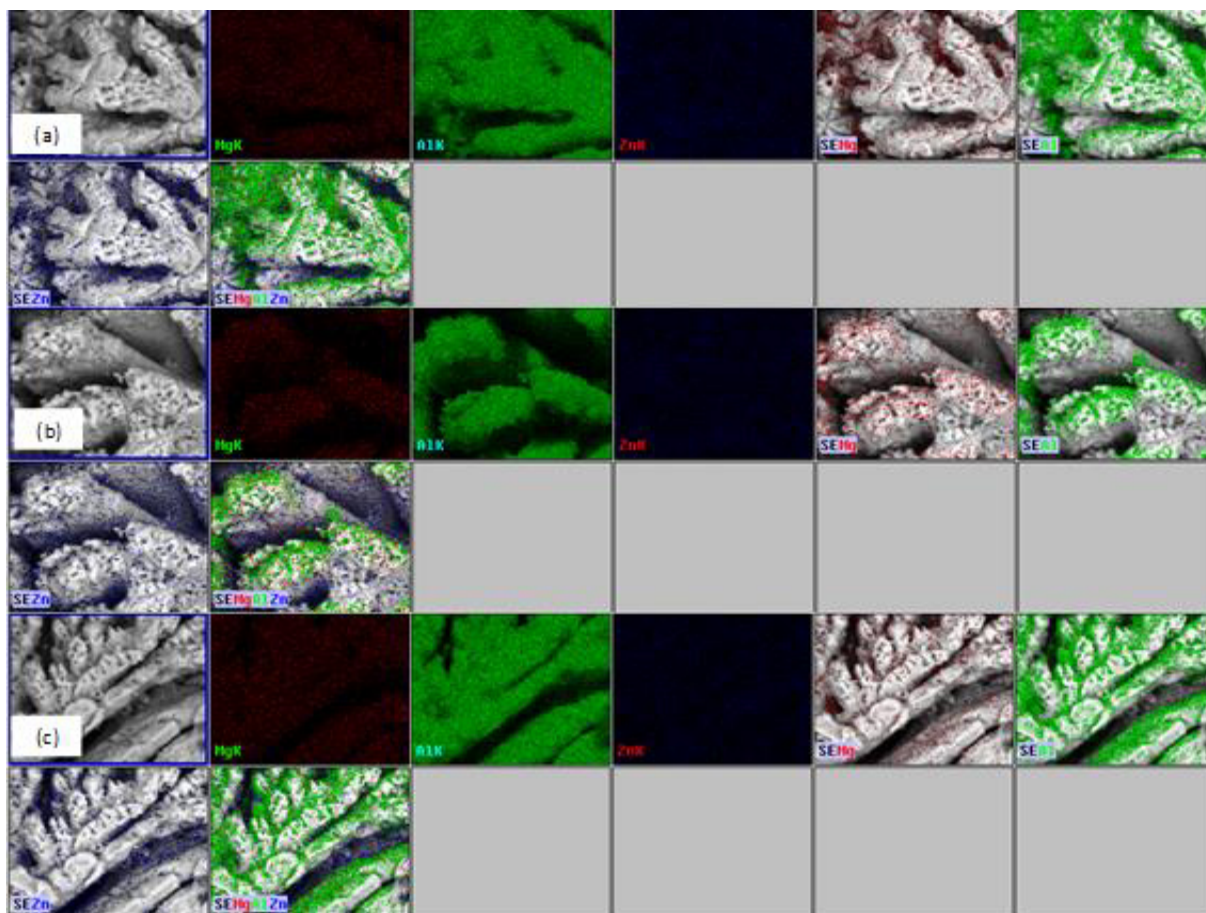
Figura 63 EDAX. Aleación II. (a) colada (b) 20 h (c) 24h

Nosotros realizamos un estudio por WDS para las aleaciones de estudio, esto para ampliar los resultados obtenidos por EDAX, debido a su mayor resolución y sensibilidad de energía, mediante este análisis se puede observar la distribución de los elementos principalmente del Aluminio, Magnesio y Zinc.



**Figura 64.** Mapping por WDS para la aleación I (a) colada (b) 20 h (c) 24 h



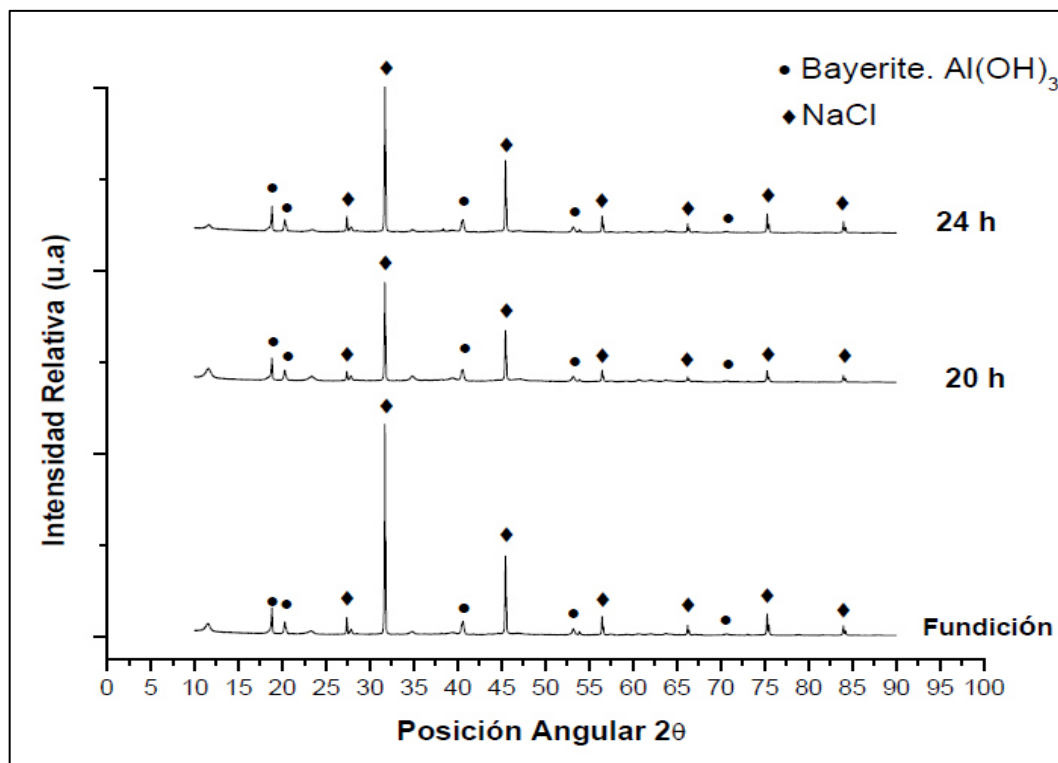


**Figura 65.** Mapping por WDS para la aleación I (a) colada (b) 20 h (c) 24 h

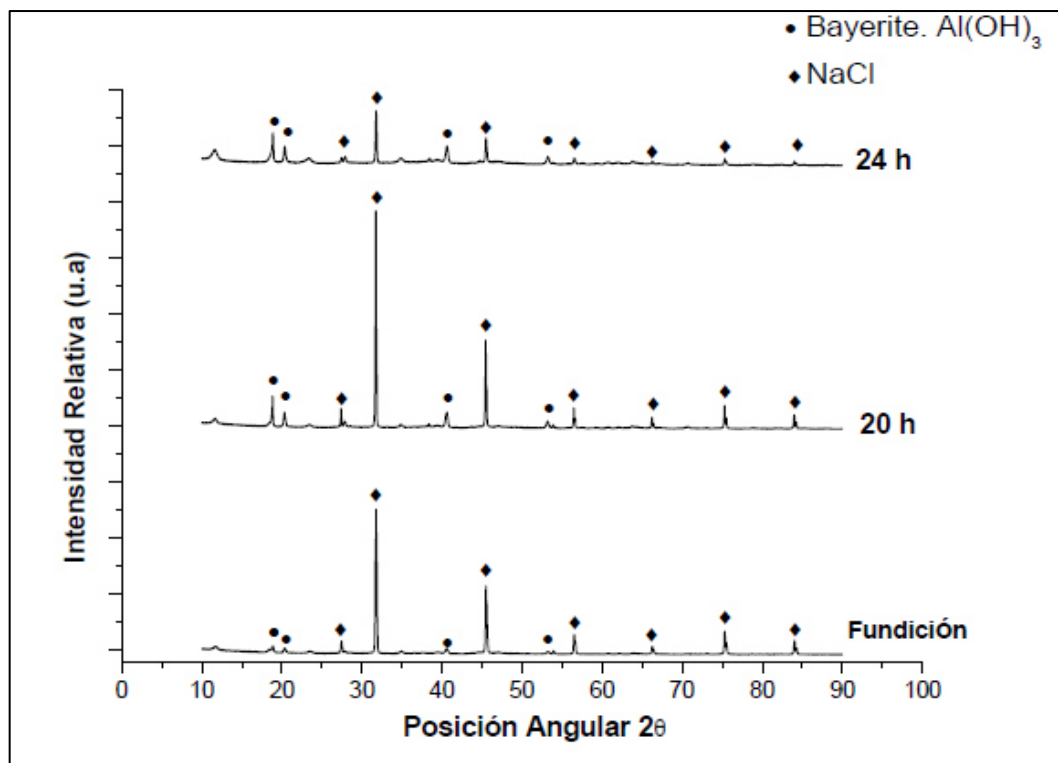
Finalmente, utilizamos la técnica de difracción de rayos X para identificar los productos de corrosión formados durante las pruebas electroquímicas en la figura 66 y 67 se muestran los difractogramas para ambas aleaciones las cuales ambas presentaron reflexiones de los picos de Bayerita (hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) y NaCl de acuerdo con las tarjetas JCPDS 00-020-0011 y 00-075-0306 respectivamente.

Los ánodos de sacrificio estuvieron expuestos en una solución electrolítica (NaCl), los resultados por medio de difracción de rayos X muestran la formación de Bayerita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , la presencia de esta capa seguramente modificó las propiedades de la superficie de los ánodos. Otros factores como posibles poros, agentes contaminantes o sitios catódicos podrían haber impedido la destrucción de la capa de óxido y por ende la disolución no uniforme del ánodo. En soluciones

que contienen iones agresivos como en nuestro caso iones de cloruro, provocan corrosión por picadura en algunas zonas iniciándose en sitios activos, trayendo esto como consecuencia las posibles causas de los resultados de baja capacidad de corriente Ah/kg que presentan los ánodos de sacrificio.



**Figura 66.** DRX Aleación I. Productos de corrosión



**Figura 67.** DRX Aleación II. Productos de corrosión

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

En esta investigación estudiamos el comportamiento electroquímico de los ánodos de sacrificios para dos aleaciones en relación con la influencia de la morfología microestructural. Para ello determinamos la correlación existente entre la distribución de los intermetálicos en la matriz  $\alpha$ -Al con los resultados de la eficiencia electroquímica. Las conclusiones obtenidas durante la realización de este proyecto de investigación son las que se describen a continuación.

1. De acuerdo con las predicciones de la simulación termodinámica mediante el software Thermo-Cal pudimos predecir el comportamiento y las fases existentes para ambas aleaciones, para ello evaluamos varios casos a distintos porcentajes de Magnesio y Zinc coincidiendo con los valores experimentales realizados por medio de la técnica de difracción de rayos X.
2. La caracterización microestructural, junto con el diagrama de fase ternario Al-Mg-Zn y el análisis mediante la simulación termodinámica nos permitieron determinar las diferentes fases presentes en los ánodos de sacrificio.
3. Ambas aleaciones muestran una microestructura que está formada por dendritas  $\alpha$  Al y un eutéctico ( $\alpha$ + $\tau$ ) en las regiones interdendríticas.

4. Los tratamientos térmicos de recocido influyen directamente en la morfología de la microestructura para ambas aleaciones, tal como fue el caso para la aleación II con 20 h de tratamiento se pudieron observar bajas eficiencias electroquímicas, atribuyéndole este posible efecto a una posible distribución no uniforme del magnesio o Zinc sobre la superficie del ánodo.
5. El buen comportamiento electroquímico de la aleación I (Al-7.5 at. % Mg- 6.5 at. % Zn) permiten considerarla como un ánodo prometedor para su producción, debido a su mejor rendimiento electroquímico, una posible causa es la presencia de mayor contenido de magnesio o una distribución uniforme del intermetálico  $\tau$  sobre la superficie del ánodo.
6. El potencial de disolución para cada aleación mostro un buen comportamiento, garantizando la protección en estructura metálica, además de mantener polarizado al sistema durante las pruebas según lo establecido por las normas internacionales NACE y DNV.
7. A pesar de cumplir con el requerimiento en relación con los potenciales de disolución, obtuvimos valores de eficiencia electroquímica por debajo de los valores recomendando, una de las principales razones que pudo haber ocasionado este fenómeno es la posible causa de la estabilización de la capa pasiva.
8. Los resultados obtenidos variaron para cada de estudio, tal como se pudo observar en el comportamiento de cada aleación, existen varios parámetros que influyen en el desarrollo de su microestructura, por lo que las propiedades electroquímicas dependen directamente de la distribución de los precipitados en la matriz.
9. Para lograr mejorar la eficiencia electroquímica de los ánodos de Aluminio, se debe centrar en la distribución de los intermetálicos en la matriz  $\alpha$  Al, ya que la difusión del magnesio y zinc no uniforme genera la posible activación de sitio activos, impidiendo con esto la ruptura de la película de oxido.

10. Los valores de eficiencia se promedian en 50% de acuerdo con el potencial teórico del ánodo de aluminio 2,980 Ah/kg, sin embargo, de acuerdo con las normas NACE y DNV se consideran que valores entre 2300 y 2700 Ah/kg, teniendo entonces eficiencia entre un 60%-65% acercándonos a los valores comerciales de los ánodos de sacrificio.

## COMETARIO FINAL Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

De acuerdo con la información obtenida durante el desarrollo de esta investigación, se observa que el uso de los elementos Magnesio y Zinc adicionados con el aluminio modifican las propiedades microestructurales y por ende el comportamiento electroquímico de las aleaciones de aluminio.

Las propiedades de los ánodos de sacrificio estudiados para cada aleación cumplieron con dos de los tres principales parámetros que deben poseer, caracterizado por presentar el potencial a circuito cerrado además de polarizar al cátodo y mantenerlo durante los experimentos. Sin embargo, presento bajas eficiencias electroquímicas respecto al valor teórico. Por lo que hay cuestiones aún por resolver para el uso exitoso de estas aleaciones, tales como:

1. La producción de ánodos de aluminio de alto rendimiento mediante la técnica de fundición en moldes metálico necesita de otros elementos para la aleación como el silicio, litio, Sr, además del Zinc y Magnesio que mejoren la activación del ánodo.
2. Durante el proceso de función se recomienda utilizar un molde que cuente con las dimensiones de las probetas según los requerimientos establecidos por los estándares internacionales, con la finalidad de poder relacionar el comportamiento electroquímico con respecto a la distribución de los elementos aleantes.
3. Realizar estudios de análisis de Microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para determinar los posibles precipitados que pudieron formarse durante el proceso de solidificación y luego de los

tratamientos térmicos que pudieron influir en el bajo rendimiento electroquímico.

4. Ahondar en el estudio del efecto de los intermetálicos formados en estas aleaciones, ya que son los posibles responsables del rompimiento de la capa pasiva.
5. Se recomienda que los procesos de tratamiento térmico por recocido se usen a diferentes tiempos además de 20 h y 24 h, ya que no se observó gran cambio en la microestructura y por ende en las propiedades electroquímicas. Se estima que utilizar tiempos de 15 h 20 h, pues a 24 h se presencia una redistribución y difusión del magnesio y zinc en las zonas interdendríticas iniciando la disolución localizada y no uniforme del ánodo.
6. Garantizar la fina dispersión de los elementos aleantes y uniformemente, con la finalidad de puedan localizarse en zonas específicas pudiendo ocasionar corrosión por picadora o interdendrítica, ya que se considera la causa de la disminución de la eficiencia de corriente, debido a la estabilización de película de oxido.
7. Estudiar el comportamiento de la aleación II a 20 h de tratamiento, ya que se esperaba mejores resultados del rendimiento electroquímico, por lo que se sugiere medir las velocidades de crecimiento del grano con respecto a la temperatura de solidificación.



## REFERENCIAS

1. Idusuyi, N. Oluwole, O. O. (2012). Aluminium Anode Activation Research – A Review. *International Journal of Science and Technology*, 2(8), 561–566.
2. Barbucci, A., Sacconec, A., Universita, I., Genova, J. F. K., Fisica, C., & Generale, C. (1997). Activation of aluminium anodes by the presence of intermetallic compounds, 42(15), 2369–2380.
3. Ávila, J., Genescá, J. “Más Allá de la Herrumbre II. La Lucha Contra la Corrosión” México, 1996.
4. Acer, E., Çad, E., Erol, H., Talip, K., Gündüz, M. (2016). *Materials Science & Engineering A* Effect of heat treatment on the microstructures and mechanical, 662, 144–156.
5. Orozco, R., Genesca, J. (2007). Effect of Mg Content on the Performance of Al-Zn-Mg Sacrificial Anodes, 229–235.
6. Suarez, M. A., Alvarez, O., Alvarez, M. A., Rodriguez, R. A., Valdez, S., & Juarez, J. A. (2010). Characterization of microstructures obtained in wedge shaped Al – Zn – Mg ingots, 492, 373–377.
7. Genesca, J., Juárez, J. (2016). Development and testing of galvanic anodes for cathodic protection, 1(January 2000), 331–343.
8. Ahmad, Z. “Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control”, Editorial IChem; 2006.
9. Mondal, C., Mukhopadhyay, A. K. (2005). On the nature of T ( $\text{Al}_2\text{Mg}_3\text{Zn}_3$ ) and S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) phases present in as-cast and annealed 7055 aluminum alloy, 391, 367–376.
10. Muazu, A., Aliyu, Y. S., Abdulwahab, M., Idowu Popoola, A. P. (2016). Sacrificial anode stability and polarization potential variation in a ternary Al-xZn-xMg alloy in a seawater-marine environment. *Journal of Marine Science and Application*, 15(2), 208–213.

11. Impressed Current Laboratory Testing of Aluminum Alloy Anodes, NACE Standard Test Method 0190-98, NACE International, Houston, 1998.
12. Recommended practice Det Norske Veritas DNV-RP-B401. Cathodic protection design. 2010
13. Callister, William D Wiley, John. "Materials Science" Editorial Rvertré. Sixth edition.
14. Porter, D.A., Easterling, K.E, "Phase Transformation in Metals and Alloys", 2<sup>nd</sup> edition. Nelson Thornes Ltd., Cheltenham. 1992
15. Liang, P., Tarfa, T., Robinson, J. A., Wagner, S., Ochin, P., Harmelin, M. G. (1998). Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Al-Mg- Zn system, 314.
16. Ávila, J. Genescá, J. "Más Allá de la Herrumbre I. La Lucha Contra la Corrosión" México, 1996.
17. Revie R. W. "Corrosion and Corrosion Control, An Introduction to Corrosion Science and Engineering" 4ta Edition. 2007.
18. <https://www.nace.org/Newsroom/NACE-News/>. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study. NACE INTERNATIONAL IMPACT. March 2016.
19. Piron, D.L "The Electrochemistry of corrosion". Publish by NACE international, Houston 1994.
20. Sastri, V. S, Ghali, E. and Elboujdaini, M. "Corrosion Prevention and Protection, Practical Solutions" Editorial Wiley , England, 2007.
21. D. León, J, tesis, "Corrosión inducida por flujo en un acero API x 65 en una solución acuosa NaCl 3% saturada de CO<sub>2</sub>", Universidad Autónoma de Nuevo León. 2013.
22. ASTM E1251-11. Standard Test Method for Analysis of Aluminum and Aluminum Alloys by Spark Atomic Emission Spectrometry.
23. Prince A, Okamoto, H. Handbook of ternary alloy phase diagrams. ASM. Edited by P. Villars.

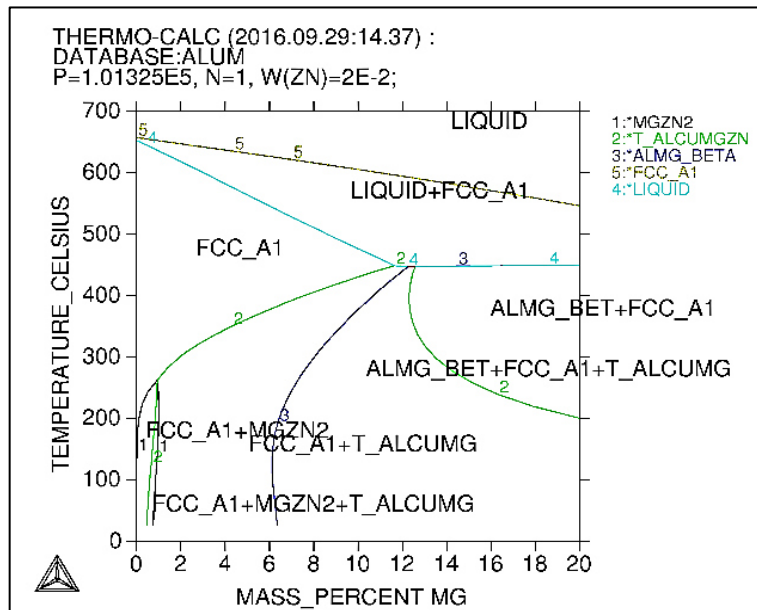
24. DeFord, Donald D. "Electroanalysis and Coulometric Analysis" Analytical Chemistry (1960).
25. ASTM STP 1154. American Society for Testing Materials: Philadelphia.
26. Thermo-Calc Software TCFE9 Steels/Al-alloys database (accessed 23 July 2017)
27. Soto, J., Aramburo, G., Gonzalez, C., Genesca, J., Herrera, R., Juarez-Islas, J. A. (2005). Distribution and prediction of solute in Al-Zn-Mg alloys. *Materials Science and Engineering A*, 408(1–2), 303–308.
28. Acer, E., Çad, E., Erol, H., Talip, K., Gündüz, M. (2016). Effect of heat treatment on the microstructures and mechanical, *Materials Science & Engineering A*. 662, 144–156.
29. Junguang He, Jiuba Wen, Xudong Li (2011). Effects of precipitates on the electrochemical performance of Al sacrificial anode. *Corrosion Science*, 53(5), 1948–1953.
30. Talavera M. A, Valdez S., Juarez, J.A, Mena B, Genescá J. (2002). EIS testing of new sacrificial anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2002, 32: 897–903.
31. Salinas, D. R., Bessone, J. B., & Garcia, S. G. Influence of alloying elements and microstructure on aluminium sacrificial anode. *J. Appl. Electrochemist.*, (1999). 29,1063–1071.
32. Pourgharibshahi, M., & Meratian, M. (2013). Corrosion morphology of aluminium sacrificial anodes, (12), 1188–1193.
33. Miyazaki. A, Kimura A, Tao. H. (2012). Distribution of Indium, Thallium and Bismuth in the Environmental Water of Japan. 89:1211–1215.
34. Petroczi. A, Naughton, D.P. (2009). Mercury, cadmium and lead contamination in seafood: A comparative study to evaluate the usefulness of Target Hazard Quotients. Elsevier Ltd. 298–302.
35. Tomcsányi. L, Varga. K, Bartik. I, Horanyi. G, Maleczki. E. (1989) Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys-II.

Study of the interaction of chloride ions with, a passive film on aluminium and initiation of pitting corrosion. 855-859.

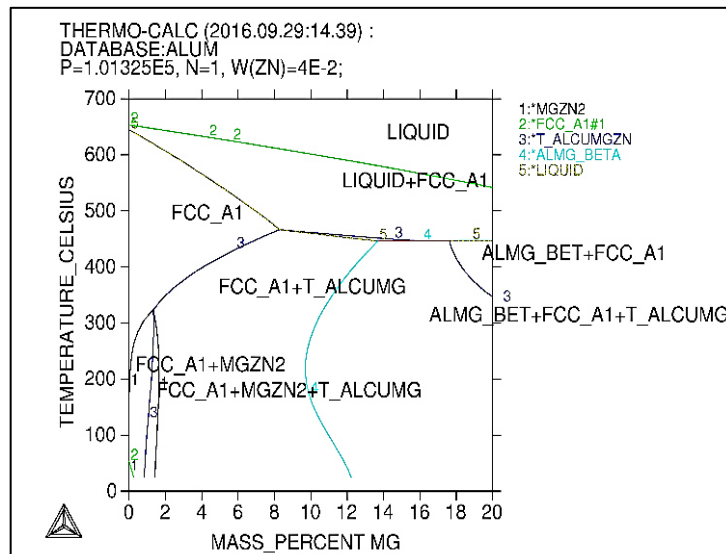
36. Barbucci, A., Cabot, P. L., Bruzzone, G., & Cerisola, G. (1998). Role of intermetallics in the activation of Al–Mg–Zn alloys, 268, 295–301.
37. G. Lefevre, M. Fédoroff. Synthesis of bayerite ( $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH. ELSEVIER 2002. 978-983.

## APENDICE I

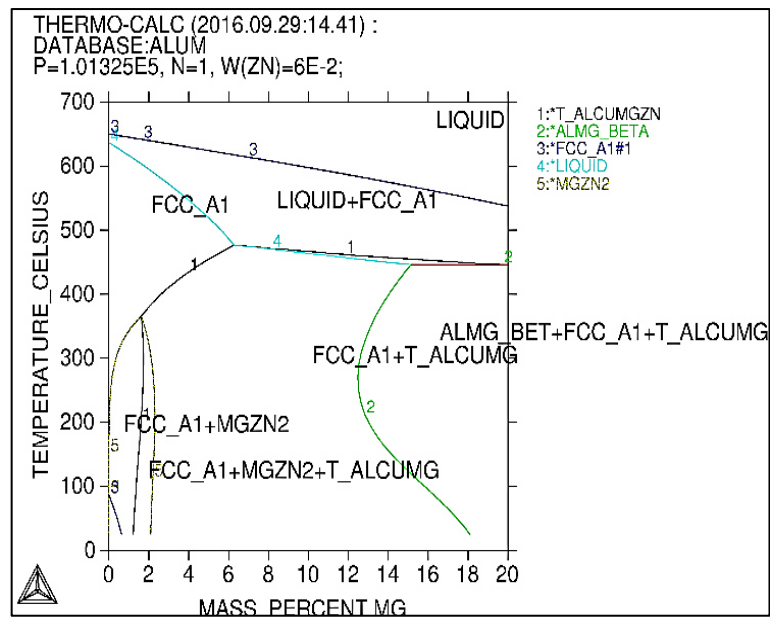
A continuación, se presentan las diferentes simulaciones utilizando el software de Thermo-Calc, a diferentes porcentajes de Zn para determinar el comportamiento de la aleación Al-Mg-Zn con el incremento de magnesio.



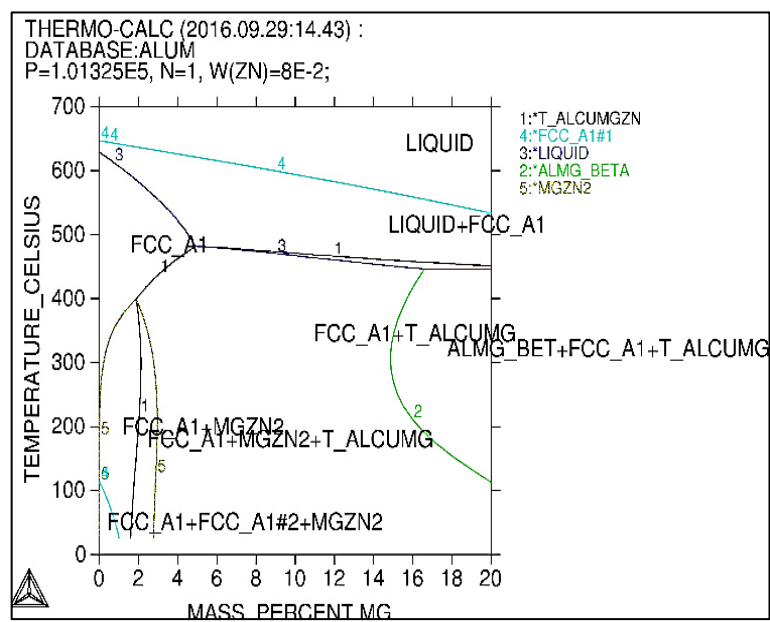
**Figura 1.** Simulación I. Isopleta 2 % wt. Zn.



**Figura 2.** Simulación II. Isopleta 4 % wt. Zn.



**Figura 3.** Simulación III. Isopleta 6 % wt. Zn.



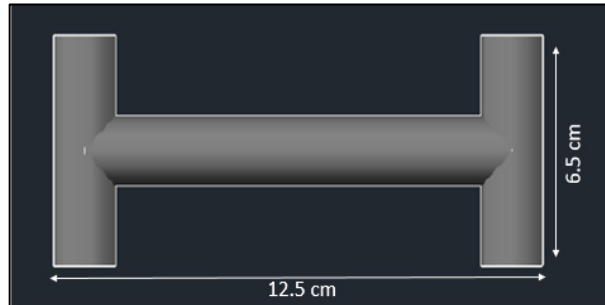
**Figura 4.** Simulación IV. Isopleta 8 % wt. Zn.

## APENDICE II

PESO MOLECULAR (gr/cm <sup>3</sup> )	Al	Zn	Mg
	26.98	65.37	24.21

PROPUESTAS I				
Elemento	Al	Zn	Mg	total
%at	95	2.5	2.5	100
Peso en gr	2563.1	163.43	60.53	2787.05
% peso	91.96	5.86	2.17	100
PROPUESTAS II				
Elemento	Al	Zn	Mg	total
%at	88.5	6.5	5	100
Peso en gr	2387.73	424.91	121.05	2933.69
% peso	81.39	14.48	4.13	100
PROPUESTAS III				
Elemento	Al	Zn	Mg	total
%at	86	6.5	7.5	100
Peso en gr	2320.28	424.905	181.575	2926.76
% peso	79.28	14.52	6.20	100
PROPUESTAS IV				
Elemento	Al	Zn	Mg	total
%at	90	5	5	100
Peso en gr	2428.2	326.85	121.05	2876.1
% peso	84.43	11.36	4.21	100

## APENDICE III



**Figura 5.** Prototipo del molde I.



**Figura 6.** Propuesta del molde II.



## APENDICE IV

ALEACIÓN I																																									
<table><tr><th colspan="2">Aleación I</th></tr><tr><td>Al</td><td>79.07</td></tr><tr><td>Zn</td><td>14.39</td></tr><tr><td>Mg</td><td>6.293</td></tr></table>		Aleación I		Al	79.07	Zn	14.39	Mg	6.293	<table><tr><th colspan="2">Eficiencia teorica</th></tr><tr><td colspan="2">2614.56312</td></tr></table>		Eficiencia teorica		2614.56312		<table><tr><th>Colada</th><th>20 hr</th><th>24 hr</th></tr><tr><td>47</td><td>57</td><td>51</td></tr><tr><td>41</td><td>50</td><td>45</td></tr><tr><td>53</td><td>65</td><td>58</td></tr><tr><td>45</td><td>56</td><td>50</td></tr><tr><td>1216 Ah/kg</td><td>1503 Ah/kg</td><td>1341 Ah/kg</td></tr></table>			Colada	20 hr	24 hr	47	57	51	41	50	45	53	65	58	45	56	50	1216 Ah/kg	1503 Ah/kg	1341 Ah/kg					
		Aleación I																																							
		Al	79.07																																						
		Zn	14.39																																						
		Mg	6.293																																						
Eficiencia teorica																																									
2614.56312																																									
Colada	20 hr	24 hr																																							
47	57	51																																							
41	50	45																																							
53	65	58																																							
45	56	50																																							
1216 Ah/kg	1503 Ah/kg	1341 Ah/kg																																							
CONDICIÓN: COLADA			CONDICIÓN: TT. 20 HORAS			CONDICIÓN: TT. 24 HORAS																																			
1.78998858	Ah	Amper.Hora. Coulombimetro de cobre.	1.65379563	Ah	Amper.Hora. Coulombimetro de cobre.	1.61863002	Ah	Amper.Hora. Coulombimetro de cobre.																																	
1216.10747	Ah/kg	Capacidad de drenaje de corriente real del anodo de Al.	1503.040653	Ah/kg	Capacidad de drenaje de corriente real del anodo de Al.	1340.81347	Ah/kg	Capacidad de drenaje de corriente real del anodo de Al.																																	
Porcentaje %		Eficiencias.	Porcentaje %		Eficiencias.	Porcentaje %		Eficiencias.																																	
47		Eficiencia. 2615 Ah/kg teorica. Aleación	57		Eficiencia. 2615 Ah/kg teorica. Aleación	51		Eficiencia. 2615 Ah/kg teorica. Aleación																																	
41		Eficiencia.2980 Ah/kg teorica. Anodo de Al	50		Eficiencia.2980 Ah/kg teorica. Anodo de Al	45		Eficiencia.2980 Ah/kg teorica. Anodo de Al																																	
53		Eficiencia. 2300 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.	65		Eficiencia. 2300 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.	58		Eficiencia. 2300 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.																																	
45		Eficiencia. 2700 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.	56		Eficiencia. 2700 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.	50		Eficiencia. 2700 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.																																	

**Figura 7.** Resultados de la eficiencia electroquímico. Aleación I

ALEACIÓN II																																								
<table><tr><th colspan="2">Aleación II</th></tr><tr><td>Al</td><td>81.33</td></tr><tr><td>Zn</td><td>14.37</td></tr><tr><td>Mg</td><td>4.054</td></tr></table>		Aleación II		Al	81.33	Zn	14.37	Mg	4.054	<table><tr><th colspan="2">Eficiencia teorica</th></tr><tr><td colspan="2">2632.44476</td></tr></table>		Eficiencia teorica		2632.44476		<table><tr><th>Colada</th><th>20 hr</th><th>24 hr</th></tr><tr><td>56</td><td>51</td><td>48</td></tr><tr><td>50</td><td>45</td><td>43</td></tr><tr><td>65</td><td>59</td><td>55</td></tr><tr><td>55</td><td>50</td><td>47</td></tr><tr><td>1486 Ah/kg</td><td>1351 Ah/kg</td><td>1271 Ah/kg</td></tr></table>			Colada	20 hr	24 hr	56	51	48	50	45	43	65	59	55	55	50	47	1486 Ah/kg	1351 Ah/kg	1271 Ah/kg				
		Aleación II																																						
		Al	81.33																																					
		Zn	14.37																																					
		Mg	4.054																																					
		Eficiencia teorica																																						
2632.44476																																								
Colada	20 hr	24 hr																																						
56	51	48																																						
50	45	43																																						
65	59	55																																						
55	50	47																																						
1486 Ah/kg	1351 Ah/kg	1271 Ah/kg																																						
CONDICIÓN: COLADA			CONDICIÓN: TT. 20 HORAS			CONDICIÓN: TT. 24 HORAS																																		
1.53514332	Ah	Amper.Hora. Coulombimetro de cobre.	1.35341217	Ah	current capacity coulometer	1.42222545	Ah	current capacity coulometer																																
1485.81429	Ah/kg	Capacidad de drenaje de corriente real del anodo de Al.	1351.25017	Ah/kg	anode capacity	1271.09255	Ah/kg	anode capacity																																
Porcentaje %		Eficiencias.	Porcentaje %		Eficiencias.	Porcentaje %		Eficiencias.																																
56		Eficiencia. 2615 Ah/kg teorica. Aleación	51		Eficiencia. 2615 Ah/kg teorica. Aleación	48		Eficiencia. 2615 Ah/kg teorica. Aleación																																
50		Eficiencia.2980 Ah/kg teorica. Anodo de Al	45		Eficiencia.2980 Ah/kg teorica. Anodo de Al	43		Eficiencia.2980 Ah/kg teorica. Anodo de Al																																
65		Eficiencia. 2300 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.	59		Eficiencia. 2300 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.	55		Eficiencia. 2300 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.																																
55		Eficiencia. 2700 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.	50		Eficiencia. 2700 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.	47		Eficiencia. 2700 Ah/kg teorica. Norma NACE y DNV.																																

**Figura 8.** Resultados de la eficiencia electroquímico. Aleación II